BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE–METALURGIE

TOMUL XLIII NUMĂRUL 1 ANUL 1981
IANUARIE–MARTIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 14.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper trough ILEXIM import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest ROMANIA

Sumar

Summary

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

MATEMATICĂ

C.z.: 513.811.2
519.5

ENSEMBLES CONVEXES ALEATOIRES DANS LE PLAN EUCLIDIEN

DUMITRU FILIPESCU *

I. Introduction.

Dans ce travail, on considère dans le plan euclidien, des repartition de type Poisson et par l'utilisation des travaux [1], [4], [5], on donne les formules intégrales correspondantes.

On considère dans le plan éuclidien, des répartitions de type Poisson et par l'utilisation des travaux [1], [4], [5], on donne les formules intégrales correspondantes.

II. Dans le travail [4], on considère dans le plan éuclidien les figures convexes $K_1, K_2, \ldots, K_m$, égales, d'aire S, la longueur de la frontière L, indépendantes, [2], aléatoires comme position par rapport à la mesure cinématique du plan éuclidien, qui coupent une figure convexe K_0, de position fixe, d'aire S_0 et la longueur de la frontière L_0. On note par K_m^r la configuration géométrique formée avec les points communs pour r des m figures convexes données et σ_m^r, L_m^r l'aire et la longueur de la frontière pour l'ensemble $K_0 \cap K$ et on donne les valeurs moyennes :

$$E(\sigma_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(2\pi S)^r (2\pi S_0 + L_0 L)^{m-r}}{[2\pi(S_0 + S) + L_0 L]^m} S_0 \tag{1}$$

$$E(L_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(2\pi S)^r (2\pi S_0 + L_0 L)^{m-r}}{[2\pi(S_0 + S) + L_0 L]^m} [L_0 + r(2\pi S)^{-2}(2\pi S_0 L) +$$

$$+ (m - r)(2\pi S_0 L)(2\pi S_0 + L_0 L)^{-2}] \tag{2}$$

Si N_m^r est le nombre de domaines simplement connexes de la configuration géométrique $K_0 \cap K_m^r$, alors [4] :

$$E(N_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(2\pi S)^r (2\pi S_0 + L_0 L)^{m-r}}{[2\pi(S_0 + S) + L_0 L]^m} \cdot \left\{ 1 + [(m - r)(2\pi S_0 + L_0 L)^{-1} + \right.$$

Ouvrage reçu à la rédaction le 15 novembre 1980
* Lecteur dr. ing., Chaire de Mathématique.

$$+ r(2\pi S)^{-1}]2\pi S_0 + \frac{1}{2} r(r-1)2\pi S_0 L^2 (2\pi S)^{-2} +$$

$$+ \frac{1}{2}(m-r)(m-r-1)(2\pi S_0 + L_0 L)^{-2} 2\pi S_0 L^2 + (m-r) r S^{-1} S_0 L^2 (2\pi S_0 +$$

$$+ L_0 L)^{-1} + r(2\pi S)^{-1} L_0 L + (m-r)(2\pi S_0 + L_0 L)^{-1} L_0 L \Big\} \quad (3)$$

On donne les formules intégrales pour le cas des bandes de largeur Δ :

$$E(\sigma_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(\pi\Delta)^r L_0^{m-r}}{(\pi\Delta + L_0)^m} S_0 \quad (4)$$

$$E(L_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(\pi\Delta)^r L_0^{m-r}}{(\pi\Delta + L_0)^m} [L_0 + 2r\Delta^{-1} S_0 + (m-r) L_0^{-1} (2\pi S_0)] \quad (5)$$

$$E(N_m^r) = \binom{m}{r} \frac{(\pi\Delta)^r L_0^{m-r}}{(\pi\Delta + L_0)^m} [1 + r(r-1)(\pi\Delta)^{-2} \pi S_0 +$$

$$+ (m-r)(m-r-1) L_0^{-2} \pi S_0 + 2\pi S_0 L_0^{-1} r(m-r)(\pi\Delta)^{-1} + L_0 r(\pi\Delta)^{-1} + m - r]. \quad (6)$$

Le point P de K_0 appartient à $K_0 \cap L_m^r$ par la probabilité [4] :

$$p_m^r = \frac{\binom{m}{r}(2\pi S)^r (2\pi S_0 + L_0 L)^{m-r}}{[2\pi(S_0 + S) + L_0 L]^m} \quad (7)$$

Si on fait l'hypothèse [5] :

$$\lim_{\substack{m\to\infty \\ S_0\to\infty}} \frac{m}{S_0} = \rho ; \quad (\rho > 0) \quad (8)$$

de (7) il en résulte que :

$$\lim_{\substack{m\to\infty \\ S_0\to\infty}} p_m^r = \frac{(\rho S)^r}{r!} e^{-\rho S} ; \quad r = 0, 1, 2, \ldots \quad (9)$$

De (8), (11), (12) on obtient

$$\lim_{\substack{m\to\infty \\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{\sigma_m^r}{S_0}\right) = \frac{(\rho S)^r}{r!} e^{-\rho S} ; \quad r = 0, 1, 2, \ldots \quad (10)$$

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{L_m^r}{S_0}\right)=\frac{(\rho S)^r}{r!}\,e^{-\rho S}(rLS^{-1}+\rho L);\quad r=0,\,1,\,2,\,\ldots \tag{11}$$

parceque [5], $\lim \frac{L_0}{S_0}=0$.

De (8) et (3) résulte la formule :

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{N_m^r}{S_0}\right)=\frac{(\rho S)^r}{r!}\,e^{-\rho S}[\rho+rS^{-1}+\pi r(r-1)(2\pi S)^{-2}L^2+$$

$$+(4\pi)^{-1}\rho^2L^2+r\rho L^2(2\pi S)^{-1}];\quad r=0,\,1,\,2,\,\ldots \tag{12}$$

Pour des bandes on fait l'hypothèse [5] :

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ L_0\to\infty}} \frac{m}{L_0}=\lambda;\quad (\lambda>0) \tag{13}$$

et de (4), (5), (6), on obtient :

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{\sigma_m^r}{S_0}\right)=\frac{(\pi\lambda\Delta)^r}{r!}\,e^{-\lambda\pi\Delta};\quad r=0,\,1,\,2,\,\ldots \tag{14}$$

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{L_m^r}{S_0}\right)=2\,\frac{(\pi\lambda\Delta)^r}{r!}\,e^{-\pi\lambda\Delta}[\pi\lambda+r\Delta^{-1}];\quad r=0,\,1,\,2,\,\ldots \tag{15}$$

$$\lim_{\substack{m\to\infty\\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{N_m^r}{S_0}\right)=\frac{(\pi\lambda\Delta)^r}{r!}\,e^{-\pi\lambda\Delta}[\pi r(r-1)(\pi\Delta)^{-2}+\pi\lambda^2+2r\lambda\Delta^{-1}] \tag{16}$$

III. Dans le travail (1) on considère un système de figures convexes $K_1, K_2, \ldots, K_m$, aléatoires comme position par rapport à la mesure cinématique du plan euclidien, indépendantes, [2], où m_i ont l'aire S_i, la longueur L_i, $(i=1,\,2,\,\ldots,\,s)$, $m_1+m_2+\ldots+m_s=m$, qui coupent une figure convexe K_0, d'aire S_0 et la longueur de la frontière L_0. On note par $K_{m_1\ldots m_s}^{r_1\ldots r_s}$ la configuration géométrique formée avec les points communs pour r_i des m_i figures convexes données $(i=1,\,2,\,\ldots,\,s)$ et $\sigma_{m_1\ldots m_s}^{r_1\ldots r_s}$, $L_{m_1\ldots m_s}^{r_1\ldots r_s}$, l'aire et la longueur de la frontière pour l'ensemble $K_0\cap K_{m_1\ldots m_s}^{r_1\ldots r_s}$ et on donne les valeurs moyennes :

$$E(\sigma_{m_1\ldots m_s}^{r_1\ldots r_s})=\prod_{i=1}^{s}\frac{\binom{m_i}{r_i}(2\pi S_i)^{r_i}(2\pi S_0+L_0L_i)^{m_i-r_i}}{[2\pi(S_i+S_0)+L_0L_i]^{m_i}}\,S_0 \tag{17}$$

$$E(L^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}) = \prod_{i=1}^{s} \frac{\binom{m_i}{r_i}(2\pi S_i)^{r_i}(2S_0 + L_0L_i)^{m_i-r_i}}{[2\pi(S_i + S_0) + L_0L_i]^{m_i}} \Big[L_0 +$$

$$+ \sum_{h=1}^{s} r_h(2\pi S_h)^{-1}(2\pi S_0L_h) + (m_h - r_h)(2\pi S_0 + L_0L_h)^{-1}2\pi S_0L_h] \quad (18)$$

Si $N^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}$ est le nombre de domaines simplement connexes de la configuration géométrique $K_0 \cap K^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}$ alors [1]:

$$E(N^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}) = \prod_{t=1}^{s} \frac{\binom{m_t}{r_t}(2\pi S_t)^{r_t}(2\pi S_0 + L_0L_t)^{m_t-r_t}}{[2\pi(S_0 + S_t) + L_0L_t]^{m_t}} \cdot \Big\{\Big\{1 +$$

$$+ \sum_{i=1}^{s}\Big\{[(m_i - r_i)(2\pi S_0 + L_0L_i)^{-1} + r_i(2\pi S_i)^{-1}]2\pi S_0 +$$

$$+ \frac{1}{2} r_i(r_i - 1)(2\pi S_i)^{-2}2\pi S_0L_i^2 + \frac{1}{2}(m_i - r_i)(m_i - r_i - 1)(2\pi S_0 +$$

$$+ L_0L_i)^{-2}2\pi S_0L_i^2 + r_i(m_i - r_i)(2\pi S_i)^{-1} \cdot 2\pi S_0L_i^2(2\pi S_0 + L_0L)^{-1} +$$

$$+ r_iL_0L_i(2\pi S_i)^{-1} + L_0L_i(m_i - r_i)(2\pi S_0 + L_0L_i)^{-1}\Big\} +$$

$$+ \sum_{\substack{i,j \\ i\neq j}} [r_ir_j(2\pi S_i)^{-1}(2\pi S_j)^{-1}\pi S_0L_iL_j + r_i(m_j - r_j)(2\pi S_i)^{-1}(2\pi S_0 +$$

$$+ L_0L_j)^{-1}2\pi S_0L_iL_j + (m_i - r_i)(m_j - r_j)(2\pi S_0 + L_0L_i)^{-1}(2\pi S_0 +$$

$$+ L_0L_j)^{-1}(\pi S_0L_iL_j)]\Big\}\Big\} \quad (19)$$

Pour des bandes nous avons [1]:

$$E(\sigma^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}) = \prod_{i=1}^{s} \frac{\binom{m_i}{r_i}(\pi\Delta_i)^{r_i}L_0^{m_i-r_i}}{(\pi\Delta_i + L_0)^{m_i}} S_0 \quad (20)$$

$$E(L^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}) = \prod_{i=1}^{s} \frac{\binom{m_i}{r_i}(\pi\Delta_i)^{r_i}L_0^{m_i-r_i}}{(\pi\Delta_i + L_0)^{m_i}} \Big\{L_0 + \sum_{h=1}^{s}[r_h(\pi\Delta_h)^{-1}2\pi S_0 +$$

$$+ (m_h - r_h)2\pi S_0L_0^{-1}]\Big\} \quad (21)$$

$$E(N^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}) = \prod_{i=1}^{s} \frac{\binom{m_i}{r_i}(\pi\Delta_i)^{r_i} L_0^{m_i-r_i}}{(\pi\Delta_i + L_0)^{m_i}} \Bigg\{ 1 + \sum_{i=1}^{s} [r_i(r_i-1)(\pi\Delta_i)^{-2}\pi S_0 +$$

$$+ (m_i - r_i)(m_i - r_i - 1)L_0^{-2}\pi S_0 + 2\pi S_0 L_0^{-1} r_i (m_i - r_i)(\pi\Delta_i)^{-1} +$$

$$+ L_0 r_i (\pi\Delta_i)^{-1} + m_i - r_i] + \sum_{\substack{i,\,j \\ i\neq j}} (r_i r_j (\pi\Delta_i)^{-1}(\pi\Delta_j)^{-1}\pi S_0 +$$

$$+ r_i(m_j - r_j)(\pi\Delta_i)^{-1} L_0^{-1} 2\pi S_0 + (m_i - r_i)(m_i - r_j) L_0^{-2}\pi S_0] \qquad (22)$$

Si on fait l'hypothèse

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ S_0\to\infty}} \frac{m_i}{S_0} = \rho_i\,; \quad \rho_i > 0\,; \quad i = 1,\ 2,\ \dots,\ s \qquad (20)$$

on obtient

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{\sigma^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0}\right) = \prod_{i=1}^{s} \frac{(\rho_i S_i)^{r_i}}{r_i\,!}\, e^{-\rho_i S_i} \qquad (24)$$

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{L^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0}\right) = \prod_{i=1}^{s} \frac{(\rho_i S_i)^{r_i}}{r_i\,!}\, e^{-\rho_i S_i} \left[\sum_{h=1}^{s} (r_h S_h^{-1} L_h + \rho_h L_h) \right] \qquad (25)$$

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ S_0\to\infty}} E\left(\frac{N^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0} = \prod_{i=1}^{s} \frac{(\rho_i S_i)^{r_i}}{r_i\,!}\, e^{-\rho_i S_i} \Bigg\{ \sum_{h=1}^{s} [\rho_h + r_h S_h^{-1} + \right.$$

$$+ \pi r_h (r_h - 1)(2\pi S_h)^{-2} L_h^2 + (4\pi)^{-1}\rho_h^2 L_h^2 + \rho_h r_h (2\pi S_h)^{-1} L_h^2] +$$

$$+ \sum_{h\neq j} [r_h r_j (2\pi S_h)^{-1}(2\pi S_j)^{-1}\pi L_h L_j + r_h \rho_j (2\pi S_h)^{-1} L_h L_j + (4\pi)^{-1}\rho_h \rho_j L_h L_j] \qquad (26)$$

Pour des bandes, on fait l'hypothèse [5]:

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ L_0\to\infty}} \frac{m_i}{L_0} = \lambda_i \qquad (27)$$

et on obtient

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty \\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{\sigma^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0}\right) = \prod_{i=1}^{s} \frac{(\pi\lambda_i\Delta_i)^{r_i}}{r_i\,!}\, e^{-\pi\lambda_i\Delta_i} \qquad (28)$$

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty\\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{L^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0}\right)=2\prod_{i=1}^{s}\frac{(\pi\lambda_i\Delta_i)}{r_i\,!}\,e^{-\pi\lambda_t\Delta_i}\left[\sum_{h=1}^{s}(r_h\Delta_h^{-1}+\pi\lambda_h)\right] \tag{29}$$

$$\lim_{\substack{m_i\to\infty\\ L_0\to\infty}} E\left(\frac{N^{r_1\dots r_s}_{m_1\dots m_s}}{S_0}\right)=\prod_{t=1}^{s}\frac{(\pi\lambda_t\Delta_t)^{r_t}}{r_t\,!}\,e^{-\pi\lambda_t\Delta_t} \tag{30}$$

$$\left\{\sum_{i=1}^{s}[\pi r_i(r_i-1)(\pi\Delta_i)^{-2}+\pi\lambda_i^2+2r_i\lambda_i\Delta_i^{-1}]+\sum_{i\neq j}[\pi r_i r_j(\pi\Delta_i)^{-1}(\pi\Delta_j)^{-1}+\right.$$

$$\left.+2r_i\lambda_j\Delta_i^{-1}+\pi\lambda_i\lambda_j]\right\}$$

Du théorème de H. E. Robbins [3] de (10), (14), (24) résulte la limite des probabilités comme un point de plan qu'il appartienne aux ensembles aléatoires correspondantes.

Observation. Dans les hypothéses (8), (13), (23), (27), K_0 occupe l'entier plan.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Filipescu*, D., St. cercet. mat., tom 23, nr. 5, 1971, Ed. Acad. R.S.R.
2. *Kendall, M.G., Moran, P.A.P.*, Geometrical probability, C. Griffin, Londres 1963.
3. *Robbins, H.E*, Ann. Math. Stat. 5. 70–74 (1944), 16, 324–347 1945).
4. *Santaló, L. A.*, Sobre unas formulas integrales y valores medios referentes a figures convexas moviles en el plano. Univ. de Buenos Aires, Contr. Cinetificas, A. 1, 1950, 2, 23–45.
5. *Santaló, L.A.*, Integral Geometry and Geometric Probability, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1976.

Mulţimi convexe aleatoare în planul euclidian

În această lucrare, se consideră în planul euclidian, repartiţii de tip Poisson şi prin utilizarea lucrărilor [1], [4], [5], se dau formulele integrale corespunzătoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 512
519.48

ON A PROPERTY OF THE FINITE EXTENSIONS OF THE LASKERIAN RINGS

RADU URSIANU *

The purpose of this note is to prove that a finite A-algebra over a laskerian ring is a laskerian ring too.

Everywhere in this paper the considering rings are the commutative, with an unit element rings.

1. A ring C is laskerian, if each ideal of C, different from the ring C, admits a primary finite decomposition.

A primary decomposition of the ideal $I \subset A$

$$I = \bigcap_{i=1}^{t} I_i$$

where I_i are the P_i-primary ideals from the ring C, for each $i = 1, 2, \ldots, t$, is said to be reduced if it satisfies:

i) $I_i \not\subset \bigcap_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{t} I_j$, for each $i = 1, 2, \ldots, t$

ii) The primary ideals $P_1, \ldots, P_t$ are distinct.

The following criterion ([1] 6.4) will be used:

„Let C be the ring satisfies:

a) The ring C has the ACC for the radical ideals.

b) For every ideal I from C and for every $P \in Ass\ (C/I)$, there exists $c \in C$ such that $I : Cc$ is a P-primary ideal.

On this conditions, the ring C is a laskerian ring".

The above mentioned condition b) will be used in the following form:

b′) For every ideal $I \subset C$ with the primary ideal $r(I) = Q$, there exists $c \in C$ such that $I : Cc$ is a Q-primary ideal.

The conditions b) and b′) are equivalent only for the rings which have the ACC for the radical ideals: we suppose P is a primary minimal ideal which contains I. Next, if $r_C(I) = P \cap P_1 \cap \ldots \cap P_s$ where P, $P_1, \ldots, P_s$ are the prime, distinct minimal ideals which contain I, then exists $z \in P_1 \cap \ldots \cap P_s$ and $z \notin P$.

Manuscript received 11 November 1980.

* Lecturer, Chair of Mathematics.

Since the ring C has the ACC for the radical ideals, than there exist the finite type ideals J, such that $J \subset C$ and $r(I) = r(J) = P$.

If $x_1, \ldots, x_n$ is a system of generators for J, then it can be found $r \in N$, such that $x_i^r \in I : cz^r$ for every $i = 1, 2, \ldots, s$ and therefore $r(I : cz^r) = P$.

This proves that the ideal $I : cz^r$ can be considered instead of the ideal I.

2. The above results will be used to study the finite A-algebra, when the ring A is a laskerian ring.

Lemma. Let A and B be the rings, $A \subseteq B$, where B is the integer extension of A. Let I be the ideal in B such that $r_B(I) = Q$, where Q is the primary ideal.

If $P = Q \cap A$ and if I is the P-primary ideal, then I is the Q-primary ideal.

Proof. Suppose that I is not the Q-primary ideal. Thus there exist the prime ideals Q' in B such that $Q' \in Ass_B(B/i)$ such that Q' are distinct from the ideal Q and $Q' \in Ass_B(B/i)$.

Since Q is a minimal ideal in $Ass_B(B/I)$ it follows that $Q' \supset Q$, $Q' \neq Q$.

Since every element from Q' is a zero-divisor in B/I, it follows that we can find $a \in Q' \cap A$, such that $a \notin Q \cap A = P$, where B is the integer extension of A.

Therefore, there exists $x \in B$, $x \notin I$ such that $ax \in I$, which is a contradiction.

The main result of this note is the following:

Theorem. Let A be the laskerian ring and let B be a finite A-algebra. Then B is a laskerian ring.

Proof. Since B is a finite type A-module, it follows that if the ACC condition for the radical ideals is satisfied in A, then this condition is hold in the ring B (condition a), no. 1).

Every ideal from B, as an A-module, has a reduced primary decomposition.

Next, the condition b'), no. 1 will be established.

Let $J \subset B$ be an ideal, $r_B(J) = Q$, where Q is prime ideal from the ring B.

Let I be the restriction of the ideal J to the ring A and P be the restriction of Q (P is the prime ideal in A).

The following relations will be established:

$$r_A(J) = r_A(J \cap A) = r_A(I) = P.$$

It is clear that

$$r_A(I) \subseteq r_A(J).$$

To establish the opposite inclusion let be $a \in r_A(J)$. Therefore, for every $x \in J$, there exists an exponent n of a, such that $a^n \cdot x \in J$. Since $r(J) = Q$, it follows $a \in Q$ and since $a \in A$ it follows $a \in P$.

Since B is a laskerian A-module let a reduced primary decomposition of the ideal J be:

$$J = \bigcap_{i=1}^{n} J_i$$

where $r_A(J_i) = P_i$, $i = 1, 2, \ldots, n$ and P_i – the prime ideals from the ring A.

Since:

$$r_A(J) = r_A\left(\bigcap_{i=1}^{n} J_i\right) = \bigcap_{i=1}^{n} r_A(J_i) = \bigcap_{i=1}^{n} P_i = P$$

we can choose this decomposition such that $r_A(J_1) = P$.

The relation

$$P = P \cap \left(\bigcap_{i=2}^{n} P_i\right)$$

implies the strict inclusion

$$P \subset \bigcap_{i=2}^{n} P_i$$

Let be $c \in A$, $c \in \bigcap_{i=2}^{n} P_i$, $c \notin P$.

Since $r_A(J_i) = P_i$ and $c \in P_i$, $i = 2, \ldots, n$ there exist the natural numbers r_i such that

$$c^{r_i} B \subseteq J_i, \quad i = 2, \ldots, n$$

For $r = \max\{r_2, \ldots, r_n\}$ we have the inclusion:

$$c^r B \subseteq J_i, \quad i = 2, 3, \ldots, n$$

We have:

$$(J : c^r)_B = \left(\left(\bigcap_{i=1}^{n} J_i\right) : c^r\right)_B = \bigcap_{i=1}^{n} (J_i : c^r)_B = (J_i : c^r)_B$$

Thus:

$$J \subseteq (J_1 : c^r)_B \subseteq Q$$

Therefore we can suppose that the ideal J from B is such that

$$r(J) = Q$$

and that the ideal J is P-primary ideal.

Since B is a finite A-algebra, then B is an integer A-algebra.

We shall prove the conditions of the Lemma, concerning the ideal $(J : c^r)_B$:

i) Taking into account that J is P-primary, by choosing of c it follows that $(J : c^r)_B$ is P-primary.

ii) Since $r(J) = Q$ and Q is minimal with $(J : c^r)_B \subseteq Q$, it follows that $r((J : c^r)_B) = Q$.

Applying Lemma we see that $(J : c^r)_B$ is the ideal Q-primary and thus the ring B is a laskerian ring.

REFERENCES

[1] *N. Radu:* „Descompunerea primară" 1-8, manuscript.
[2] *N. Radu:* „Inele locale", vol. I, Ed. Academiei R.S.R., 1968.

Despre o proprietate a extinderilor finite de inele laskeriene

În această notă este demonstrat că o A-algebră finită peste un inel laskerian este inel laskerian.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

FIZICĂ

C.Z.: 532.783

ASUPRA UNOR FENOMENE CARE AU LOC LA INTERFAȚA CRISTAL-MEZOFAZA

CORNELIA MOȚOC, MARIA HONCIUC, CONSTANTIN ROȘU *

Se prezintă modificările de textură ale unor cristale lichide (sitostaril octanoat și p-amiloxibenziliden-p-butilanilină) obținute pe suporturi cristaline de siliciu și mică muscovit, precum și unele schimbări de textură în prezența unui cîmp electric aplicat în planul suportului.

Introducere

În majoritatea experiențelor efectuate cu cristale lichide, aspectele morfologice au fost examinate în lumină polarizată, iar proprietățile substanței urmărite pe un larg interval de temperatură cuprinzînd tranzițiile: cristal solid — mezofază (lichid cristalin sau cristal lichid) — lichid izotrop. Schimbările morfologice au fost detectate, substanța fiind plasată pe masa microscopului între două plăci de sticlă, pe suporturi de sticlă acoperite cu strate subțiri conductoare și transparente de SnO_2 sau InO_2 sau pe sticlă de cuarț. Se știe că texturile cristalelor lichide, corespunzătoare diferitelor tipuri de mezofaze, depind de natura suportului și de condițiile sale de prelucrare [1, 2]. Examinarea unor tehnici experimentale, care să confere cristalului lichid o textură cu molecule orientate într-un anumit sens este una dintre problemele practice cele mai importante, deoarece proprietățile electro-optice ale dispozitivelor cu cristal lichid pot fi substanțial modificate de condițiile la limita suport-mezofază.

Există extrem de puține date experimentale cu privire la fenomenele de contact la interfața monocristal-mezofază. Din aceste motive, în lucrarea de față sînt examinate unele aspecte, care se referă la contactul dintre un monocristal (siliciu sau mică muscovit) și mai multe tipuri de mezofază. Se urmărește și influența unui cîmp electric longitudinal, aplicat în planul suportului, asupra texturilor prezentate de mai multe tipuri de mezofaze.

Rezultate experimentale și discuții

Aspectele morfologice au fost urmărite în domeniul de temperatură corespunzător tranzițiilor cristal solid — mezofază — lichid izotrop. S-au

Manuscris predat redacției la data de 19 noiembrie 1980.
* Prof. dr.; Șef lucrări dr.; Asist. ing., Catedra Fizică.

investigat comportările a două tipuri de substanţe care prezintă stare mezomorfă :

(a) Sitosteril octanoat, cu mezofază smectică numai la răcire, care subrăceşte la temperatura camerii, şi are temperatura de tranziţie lichid izotrop-mezofază smectică egală cu 73°C.

(b) p-amiloxibenziliden-p-butilanilină, care prezintă mezofază smectică între 24°C şi 48°C şi nematică între 48°C şi 64°C, după care trece în faza lichidă izotropă. La temperaturi mai mici decît 24°C, substanţa cristalizează în strat subţire.

Comportarea mezomorfă a acestor substanţe a fost urmărită pe suporturi de sticlă, monocristale de mică muscovit clivate în aer şi monocristale de siliciu tăiate şi şlefuite după planul cu indici Miller (111).

Texturile au fost observate în lumină polarizată cu un microscop universal IOR-MC-1, montat pentru observaţii în reflexie, stratul subţire de cristal lichid fiind cuprins între monocristalul, suport reflectător şi o lamelă subţire de sticlă. Încălzirea substanţei s-a realizat cu ajutorul unei mese termostatate.

Influenţa unui cîmp electric extern asupra texturii mezofazei s-a urmărit prin aplicarea unei tensiuni continue longitudinale în planul suportului de siliciu.

Sitosteril octanoat

Mezofaza smectică proprie acestei substanţe are o textură conic focală, cu aspect diferit în funcţie de suport.

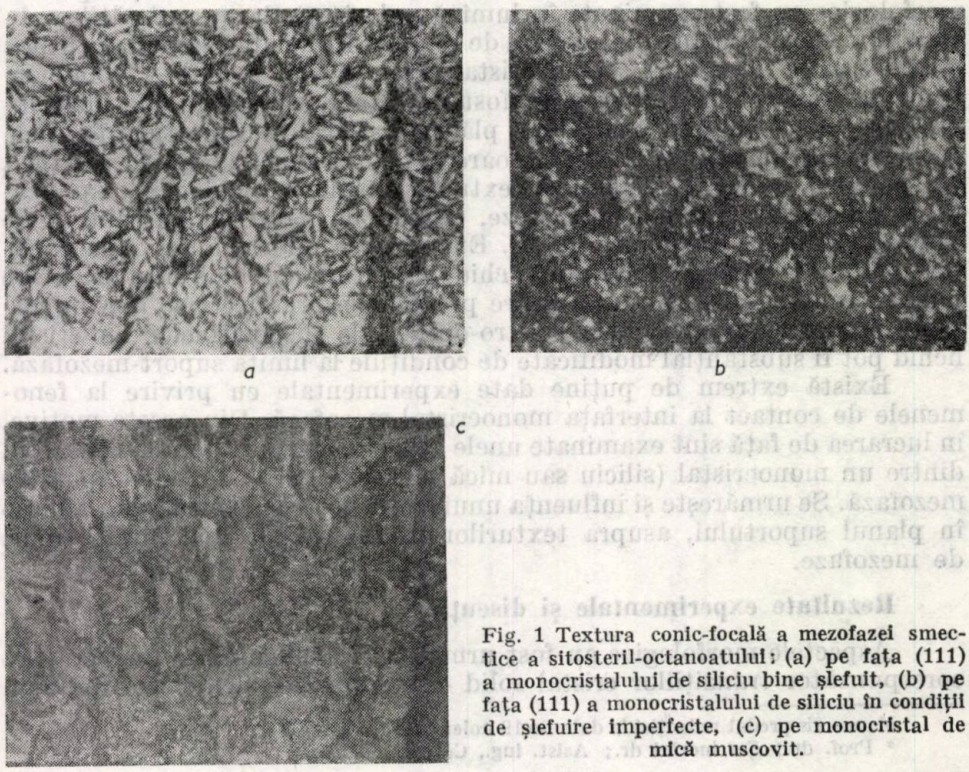


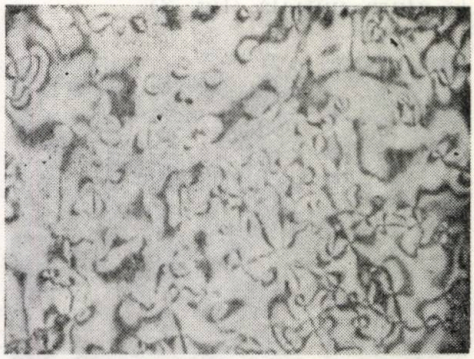
Fig. 1 Textura conic-focală a mezofazei smectice a sitosteril-octanoatului: (a) pe faţa (111) a monocristalului de siliciu bine şlefuit, (b) pe faţa (111) a monocristalului de siliciu în condiţii de şlefuire imperfecte, (c) pe monocristal de mică muscovit.

Pe suport de siliciu, regiunile bine şlefuite determină obţinerea unor domenii conic-focale net delimitate (fig. 1a) în timp ce pe regiuni cu imperfecţii de şlefuire domeniile conic focale sînt dezordonate şi slab vizibile (fig. 1b). Cînd textura este obţinută pe suport de mică, domeniile conic focale sînt mai mari, fapt care arată că în acest caz există mai puţine defecte de suprafaţă, adică un număr mai redus de centre de nucleare a domeniilor conic-focale (fig. 1c).

p-amiloxi-benziliden-p-butilanilină

Faza nematică a acestei substanţe prezintă texturi diferite în funcţie de suport : pe sticlă, o textură marmorată (fig. 2a), iar pe siliciu sau mică muscovit o textură cu fire (fig. 2b), reprezintă prin disclinaţii de

a



b

c

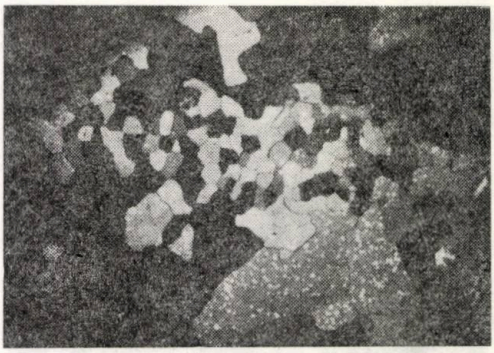


Fig. 2 Texturi prezentate de p-amiloxi-benziliden-p-butilanilină (a) textură marmorată (mezofază nematică) obţinută pe sticlă (b) textură cu fire (mezofază nematică) obţinută pe mică muscovit, (c) textură mozaic (mezofază smectică) obţinută pe monocristal de siliciu.

ordin 2 sau 4, extrem de numeroase. Acestea sînt axate fie în lungul unor linii, care corespund dislocaţiilor din planul (111) al monocristalului de siliciu, fie sînt izolate şi sînt corelate cu puncte în care dislocaţiile intersectează suprafaţa şlefuită. Numărul apreciabil de disclinaţii poate fi corelat cu dislocaţiile cu sarcină electrică prezente pe suprafaţa monocristalului.

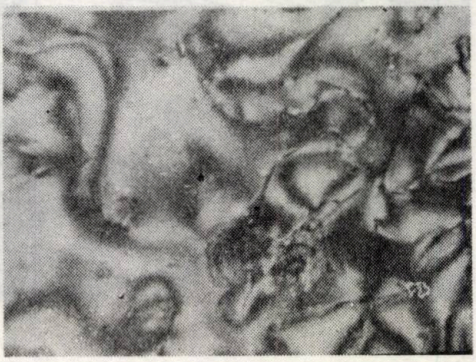
În faza smectică, textura este în ambele cazuri de tip mozaic (fig. 2c), la siliciu neexistînd vreo corelaţie între liniile care delimitează domeniile şi direcţiile cristalografice din planul suportului.

În condiţiile prezenţei unui cîmp electric în planul monocristalului de siliciu, apar modificări de textură.

Astfel, dacă temperatura la care se face observaţia este foarte apropiată de cea corespunzătoare tranziţiei mezofază nematică-lichid izotrop, cîmpul electric transformă textura cu fire într-o textură total nebirefringentă, care corespunde fazei izotrope. Fenomene de acest tip se petrec în intervalul 63°C — 53,8°C.

La o temperatură situată la jumătatea intervalului în care este prezentă mezofaza nematică, un cîmp electric de numai 60 V/cm induce o deplasare a disclinaţiilor, care, după îndepărtarea cîmpului revin treptat la alura iniţială (fig. 3).

a



b

c

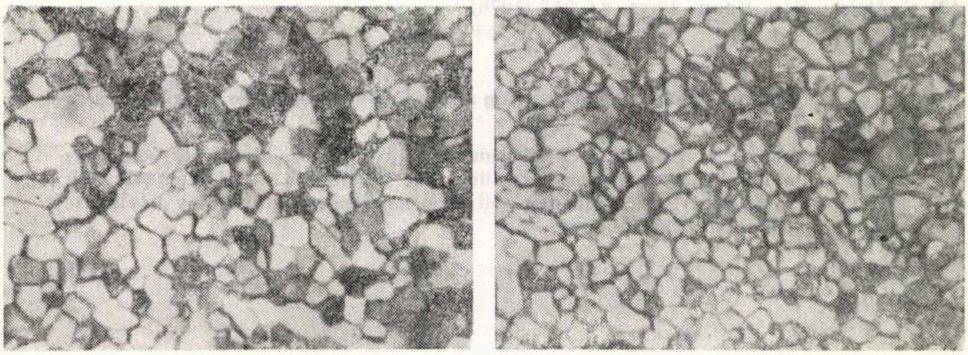
Fig. 3 Influenţa unui cîmp electric longitudinal asupra structurii de disclinaţii a mezofazei nematice a p-amiloxi-benziliden-p-butilanilină pe faţa (111) a monocristalului de siliciu: (a) fără cîmp, (b) cu un cîmp de 60 V/cm, (c) după îndepărtarea cîmpului.

În domeniul de temperatură apropiat tranziţiei nematic-smectic, cum ar fi 46,5°C, textura mozaic este transformată de cîmpul electric longitudinal într-o textură cu fire. Efectul apare rapid, prin comutarea respectiv decomutarea tensiunii textura variind între cele două tipuri: mozaic şi cu fire.

La temperaturi mai scăzute (cum ar fi 39°C) efectul cîmpului electric se manifestă numai prin modificarea birefringenței (fig. 4).

După îndepărtarea cîmpului electric aplicat în planul suportului se constată un efect de remanență : texturile obținute pe același suport, în absența cîmpului electric, sînt mai omogene decît cele obținute pe suporturi, care nu au fost în prealabil supuse acțiunii cîmpului electric.

Conform fig.4a, textura mozaic, corespunzătoare mezofazei smectice este mult mai regulată, domeniile învecinate au dimensiuni apropiate, fapt care se menține cînd substanța cristalizează. Această observație este



a b

Fig. 4 Influența unui cîmp electric longitudinal asupra texturii mozaic a mezofazei smectice a p-amiloxi-benziliden-p-butilanilină: (a) textura mozaic înainte de aplicarea cîmpului electric, (b) după aplicarea cîmpului electric de 60 V/cm.

evidentă dacă se compară această textură cu cea prezentată în fig. 1c și care a fost obținută pe o placă de siliciu care nu a fost supusă acțiunii cîmpului electric.

Rezultatele prezentate mai sus sugerează posibilitatea ca un cîmp electric extern, aplicat în planul suportului, să poată induce modificări ale regiunii de sarcină spațială de la suprafața semiconductorului nedegenerat și care ar putea determina condiții diferite de nucleare a domeniilor unei noi mezofaze.

S-a arătat că la un monocristal semiconductor energia liberă de suprafață este mărită sau micșorată de cîmpul electric indus de sarcina spațială [3]; acest efect modifică condițiile de nucleație eterogenă pentru o substanță solidă. Este ușor de intuit că aceleași argumente pot fi aduse în vederea determinării condițiilor de nucleație și a unor substanțe lichide.

Prezența unui cîmp electric în planul suportului schimbă condițiile de nucleație pentru o nouă fază : se pot induce modificări în structura barierei de potențial la limita cristal-mezofază precum și în structura sarcinii spațiale.

Aceste argumente justifică modificările texturii mozaic smectice în condițiile aplicării unui cîmp electric.

Referitor la inducerea tranziţiilor colesteric-lichid izotrop şi smectic--colesteric, acestea pot fi datorite şi efectului de încălzire locală produs de cîmpul electric aplicat în planul suportului.

BIBLIOGRAFIE

[1] *P.G. de Gennes*, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1974.
[2] *G.H. Brown*, Advences in Liquid Crystals, Academic Press, New York—San Francisco—London, 1975.
[3] *C. Moţoc*, Rev. Roum. Phys, *21*, 513 (1976).

On Some Phenomena Occurring at the Crystal-Mesophase Interface

Texture changes exhibited by some liquid crystals (sitosteryl, octanoate and p-amyloxybenzilidene-p-buthylaniline) on crystalline substrates (silicium and muscovite mica) are described as well as texture changes induced by an electric field applied within the substrate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z. 539.15
537.13

SLOW PION EMISSION IN PROTON NUCLEUS INTERACTION AT 10 AND 22,6 GeV

D. ANGHELESCU, B. BOGDAN BAICAN, V. DATCU *

Emission of slow pions-with energy smaller than potential barrier of collided nucleus was analysed at different primary energies and an explanation of its possible formation mechanism was done. Data were obtained from proton-emulsion interactions in plates exposed at two energies, 10 and 22,6 GeV.

1. Introduction

In nuclear emulsion exposed at cosmic rays H. Yagoda [1] in 1951 studing pions with small ranges (energy smaller than 40 MeV) pointed out the existence of some positive pions with energy smaller than potential barrier of collieded nucleus (13,2 MeV for Ag; 9,9 MeV for Br). Such pions were named subbarrier pions.

In 1962, in nuclear emulsion exposed to 9 GeV incident proton beams among 1085 stopped pions — 8 positive one, with energy smaller than 10 MeV, were found.

T. Visky report in [2] subbarrier pions and in interactions generated by incident pions.

A discussion without a definite coherent interpretation was done by N. Y. Konstanasvili [3].

In an earlier work [4] one of us perform an analyse of the slow pion emission problem suggesting some investigation directions.

The purpose of the present issue is to study the above mentionated process at different energies with an enlarged statistics and to try to explain the possible formation mechanism.

2. Experimental data

Two stacks of NIKFI-R nuclear emulsion (with thickness of 400 μm), exposed at 10 GeV respectiv 22,6 GeV proton beams at Serpuhovo syncrotron were aria scanned, in aim to detect stoped pions — (π-μ-e) desintegration and anihilation stars of π^- (usually named σ stars).

In stack exposed at 10 GeV proton beam (a higher—intensity exposure) 7332 stoped pions were detected. A fraction, say a quarter of total aria, was twice scanned.

Manuscript received 20 June 1980.

* Associate Prof. dr. energ.; Chair of Physics; Researcher, CASS București, Lecturer, Chair of Physics.

Detection efficiency for the first and second scanning were $p_1 = 0{,}52$, respective $p_2 = 0{,}45$. These low scanning efficiency, due to the extremely dense population with events, does not effect our problem: slow pion emission is independent of its tract. Indeed, detection efficiency is aproximatively the same for $\pi\mu e$ events and σ stars (exception σ_0 stars which are poorly detected).

In 22,6 GeV exposure (a medium intensity) 2153 stopped pions were detected. All the sample was twice scanned; detection efficiency were $p_1 = 0{,}77$ and $p_2 = 0{,}85$.

Than, all the 7332 respective 2153 stopped pions were followed back along the track per a distance of 2500 μm — corresponding to 10 MeV energy — to the primary stars. If the generated star was not found, the event was droped beeing uninterested for our purpose. If not, the prongs were carrefully analysed in aim to eliminate any doubt concerning a drastic energy loss which could alter range energy relation. Ranges of all prongs were measured and only those events were kept which pions does not exceed 10 MeV.

From 7332 stopped detected pions 219 primary stars in 10 GeV stack and respective 165 from 2153 stopped pions in 22,6 GeV stack were found.

Generated stars were examined, the number of relativistic $n_s(\beta > 0{,}7)$ and of highly ionizing prongs ($\beta < 0{,}7$) were counted.

From our data on observe:

1. An increase of slow pions fraction with primary energy (3% in 10 GeV stack and 7,7% in 22,6 GeV).

2. Among the slow pions, the positive one are less produced — from 219 slow pions 41 are π^+ and from 165 slow pions 26 are π^-.

3. Discussion

Experimental data presented in the present issue allow a calitative discussion concerning the possible mechanism responsible for slow pion production.

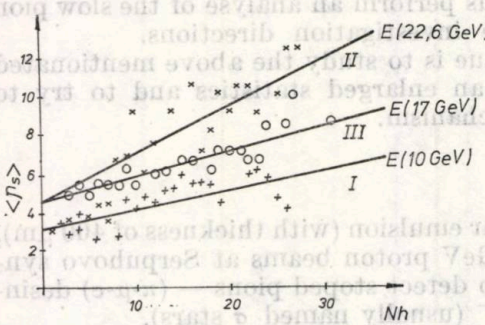


Fig. 1 n_s/N_h correlation for present data: curve 1;10 GeV, curve 2, 22,6 GeV and curve 3 for ordinary stars at 17 GeV.

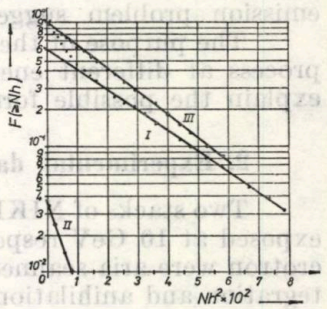


Fig. 2 Integral distribution $F(\geq Nh)$ versus Nh^2 for the present samples, curve 3 and for ordinary stars (17 GeV — 10 GeV)/5/Curve 2 is the substactions between the data for $Nh < 9$ and the extrapolation of data for $Nh \geq 9$.

In fig. 1 n_s/N_h correlation for present data and those for ordinary stars, approximatively at the same energy, are presented.

The dependence of fraction $x = \frac{n_s \text{ (stars with slow pions)}}{n_s \text{ (all stars)}}$ with different value of N_h are given in table 1.

On can see that the events with slow pions and those of ordinary one comes from different interaction. Indeed, χ^2 test between x — values and $x = 1$ (the case were both distribution proceed from the same type of interaction) gives $\chi^2 = 12{,}63$ with 7 degrees of freedom in agreement with above mentionated statement.

Table 1

Nh	x
0—3	1,18±0,10
4—7	1,01±0,08
8—11	1,08±0,10
12— 5	1,10±0,09
16—19	0,96±0,09
20—23	0,80±0,09
⩾24	0,80±0,13

Table 2 presents the mean values N_h for stars with slow pions and ordinary one, they are very different. Much more, the integral distribution $F(\geqslant N_h)$ versus N_h^2 of the present samples (curve 3) displayed in Fig. 2 is quite different from the composite distribution (17 GeV — 60 GeV) [5], curve 1*.

It is well known that integral distribution $F(\geqslant N_h)$ versus N_h^2 does not depend on primary energy for $E \geqslant 6$ GeV and the distribution is well discribed by two slopes (curve 1 and 2) which correspond at two types of interactions central and peripheral.

Table 2

Energy/GeV/	Nh stars with slow pions	Nh (ordinary)
10	12,6±0,4	8,57
22,6	13,1±0,6	11,70

Contrary, our data are well fitted by one slope suggesting one type of interaction.

Assumption that slow pions are made in a cascade process is in discrepancy with our data, the slow pions formation probability does not growes up with n_s.

Slows pions does not appear either in a process outside the nucleus or in a process in which the nucleus is completely distroyed since potential barrier is present, the number of positive slow pions is in a magnitude order smaller than the negative one.

Slow pions could not appear from a resonant state. A Monte Carlo calculation proved us that a slow resonance in CM system allows only pions with energy greater than 10 MeV and in a rapid resonance slow pions must be backward emitted in discord with experimental data.

We would to stress that the mean value N_h integral distribution $F(\geqslant N_h)$ and n_s/N_h correlation suggest that slow pions comes rather from

* Curves 3 is composite distribution ($F \geqslant N_h$) at 10 GeV and 22,6 GeV.

central collision that from peripheral one. A pion with a relative small energy produced in such an interaction looses his energy in same collisions and emerges as a slow pion.

BIBLIOGRAFIE

[1] *H. Yagoda*, Phys. Rev , 85 (1952) 851.
[2] *T. Viski*, Priv. Commun.
[3] *N. Y. Kostanasvili, G. I. Lebedevici, D. S. Nabricişvili*, Iadernaia fizik , 7 (1967) 528.
[4] *D. Anghelescu et al*,, Commun. Ses. IFA (apr. 1971).
[5] Preprint IFA — CR — 57 — 1967.

Emisia de pioni lenţi în interacţiuni proton-nucleu la 10 şi 22,6 GeV

Emisia protonilor lenţi, emişi cu energii mai joase decît bariera de potenţial a nucleului ciocnit, a fost analizată funcţie de energia primară şi s-a formulat o explicaţie posibilă a mecanismului de producere.

Datele experimentale au fost obţinute din interacţiuni proton-emulsie în plăci nucleare expuse la două energii, 10 şi 22,6 GeV.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

CHIMIE

C.Z.: 543 : 062 : 536.711 : 547.548

DETERMINAREA CĂLDURII DE TOPIRE A O-CLOR-NITROBENZENULUI PRIN METODA ÎNCĂLZIRII ADIABATICE

RODICA VÎLCU, ŞTEFAN PERIŞANU*

S-a aplicat metoda încălzirii adiabatice în determinarea căldurii de topire, cu ajutoru unui calorimetru de tip vas Dewar cu lichid agitat. Metoda experimentală a fost verificată cu ajutorul difenil-eterului şi utilizată pentru determinarea căldurii de topire a o-clor-nitrobenzenului.

1. Introducere

Metoda încălzirii adiabatice este una din metodele cele mai precise, utilizate în determinarea căldurilor specifice ale solidelor şi lichildelor şi a căldurilor latente ale proceselor de transformare alotropică şi topire [1].

Dezavantajele metodei sînt legate de o serie de dificultăţi experimentale. Astfel, dacă se doreşte o operare rapidă, sînt necesare calorimetre cu inerţie termică mică şi dispozitive de adiabatizare automată (comandă automată a încălzitorului mantalei calorimetrului pentru aducerea permanentă a mantalei la temperatura din interiorul vasului calorimetric). În cazul utilizării unui calorimetru, care necesită un timp mai îndelungat pentru atingerea echilibrului, cantitatea de rezultate experimentale obţinută în acelaşi interval de timp scade corespunzător, în schimb devine posibilă adiabatizarea manuală. În lucrarea de faţă a fost utilizat acest din urmă procedeu.

2. Partea experimentală

S-a utilizat un calorimetru adiabatic constînd dintr-un vas Dewar de 100 ml, în care se introduce un container din aluminiu de 5 ml, închis cu un dop etanş, în care se află substanţa de studiat. În vasul Dewar se află, de asemenea, un agitator şi o termorezistenţă de nichel de 100 Ω la 0°C. Capacul vasului Dewar a fost confecţionat din material plastic; în vas se introduceau 50 ml de apă (fig. 1).

Calorimetrul se afla într-un termostat, a cărui temperatură era modificată astfel încît să fie cît mai apropiată de cea din calorimetru. În acest scop, se regla termometrul de contact ori de cîte ori diferenţa

Manuscris predat redacţiei la data de 1 noiembrie 1979.
* Prof. dr. doc.; Asist. dr, Catedra Chimie fizică.

de temperatură dintre cele două incinte atingea 0,1°C. Termorezistenţa a fost conectată într-o punte Wheatstone, prevăzută ca instrument de măsură cu un înregistrator galvanometric „Graphispot II". Curentul în punte a fost reglat astfel încît deviaţia totală a înregistratorului să corespundă la o variaţie de temperatură de 5,5°C. În acest fel, curentul prin termorezistenţă producea un efect Joule, cu mult inferior efectului termic datorat agitării. Rezistenţa de încălzire a fost alimentată de la o sursă stabilizată de curent continuu. S-a lucrat cu puteri de circa 0,5 W, pentru

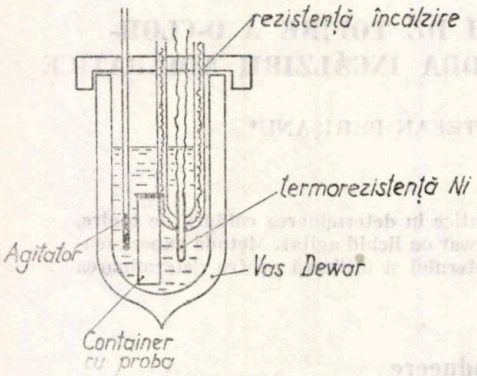


Fig. 1

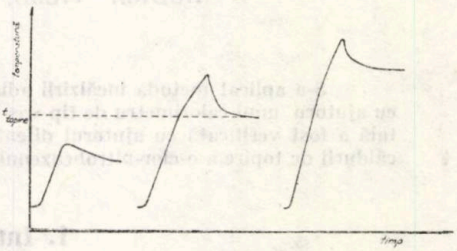


Fig. 2

care se realiza un raport convenabil între durata încălzirii apei şi durata transferului termic către substanţa din container. Timpii de încălzire au fost cuprinşi între 5 şi 75 de minute, durata totală a unui experiment putînd ajunge pînă la 2 ore.

Substanţele utilizate, o-clor-nitrobenzenul şi difenil-eterul, au fost reactivi „Merck", de puritate p.a.

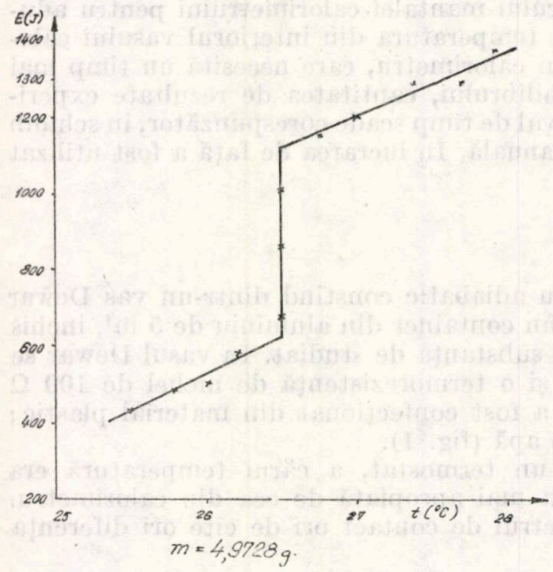


Fig. 3

3. Rezultate

Curbele temperatură-timp înregistrate aveau una din formele din fig. 2, după cum energia furnizată prin rezistenţa de încălzire era suficientă pentru a aduce proba la topire sau nu şi în funcţie de faptul dacă topirea era completă sau nu.

Temperatura la care se atingea echilibrul termic, după preluarea de către ca-

lorimetru a energiei electrice furnizate, s-a reprezentat pe un grafic, în funcţie de aceasta din urmă. Se observă un „salt" al energiei în dreptul temperaturii la care are loc topirea. „Saltul" este mai net în cazul difenil-eterului, probabil din cauza purităţii mai avansate. Acest salt corespunde tocmai căldurii latente de topire a cantităţii de probă din container (fig. 3 şi 4). Din înălţimile salturilor şi cantităţile de probă, s-au calculat entalpiile molare de topire. Pentru difenil-eter s-a găsit o valoare de 4130 cal/mol, faţă de 4090 cal/mol, valoare determinată de Furukawa şi colaboratorii [2].

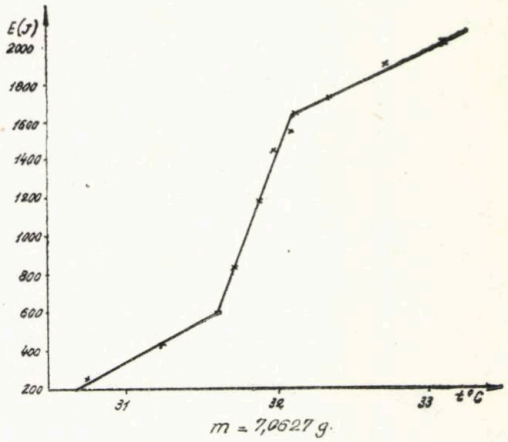


Fig. 4

În cazul o-clor-nitrobenzenului, valoarea căldurii de topire este de 4560 cal/mol. Această mărime a fost utilizată în calculul efectului termic al reacţiei de amonoliză a substanţei în studiu, reacţie care constituie o etapă în sinteza o-fenilen-diaminei.

BIBLIOGRAFIE

[1] *A. J. B. Cruckshank, Th. Ackermann şi P. A. Giguere*, „Experimental Thermodynamics" vol. I, ed. J. P, Mc. Cullough şi D. W. Scott, Butterworths, London, cap. 12.
[2] *E. T. Furukawa D. C. Ginnings, R. E. Mc. Coskey, R. A. Nelson*, J. Res. Natl. Stand. **46**, 195 (1951).
[3] *R. Vîlcu, St. Perişanu, I. Ciocăzanu*, Bul. Inst. Pol. Bucureşti, seria Chimie-Metal, 40, 21 (1978).

The Measurement of the Heat of Melting of 0-chlornitrobenzene by the Adiabatic Heating Method

Heats of melting were measured using the adiabatic heating method, and a Dewar flask, stirred liquid calorimeter. This experimental method was tested by means of diphenyl-eter and was used for the determination of the heat of melting of o-chlor-nitrobenzene.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 547.3/.4+547.284.3+247.724.1
54.07

SINTEZA, PROPRIETĂȚILE ȘI STRUCTURA SELENOSEMICARBAZONELOR ACETONEI ȘI FURFURALULUI

D. NEGOIU, ILEANA GHELASE *

În scopul măririi purității și randamentelor de obținere, au fost investigate metodele de sinteză a selenosemicarbazonelor acetonei și furfuralului.

Compușii au fost caracterizați prin metode termice, electrochimice, spectroscopice și de defracție de raze X, în pulberi.

S-a dovedit că în stare solidă selenosemicarbazonele acetonei și furfuralului posedă structură „amidică", în timp ce în soluție alcoolică prezintă o structură polară „de conjugare".

Selenosemicarbazidele și selenosemicarbazonele prezintă interes atît din punct de vedere teoretic, cît și din punct de vedere practic. Se cunoaște activitatea lor antimicrobiană și fungicidă [1], precum și posibilitatea de a fi utilizate drept acceleratori în tehnica fotografică [2]. Au fost inițiate cercetări privind activitatea antineoplastică a selenosemicarbazidei [3] și a unor selenosemicarbazone [4]. De asemenea, prezintă interes cercetarea acțiunii selenosemicarbazidei asupra unor enzime [5], precum și studierea efectului radioprotector al selenosemicarbazidei și selenosemicarbazonei acetonei [6]. Selenosemicarbazidele și selenosemicarbazonele sînt importante și pentru chimia organică de sinteză [7], la obținerea unor selenazoli și selenodiazoli [8] — substanțe biologic active —, precum și pentru sinteza hidrazonelor selenazolidindionei [9].

Rezultate și discuții

În această lucrare, selenosemicarbazona acetonei a fost obținută cu un randament de peste 44 % printr-o metodă bazată pe izomerizarea în două etape a selenocianatului hidrazinei, în prezența acetonei și a acidului clorhidric. Ecuația generală a reacțiilor chimice care au loc este următoarea:

$$KSeCN + N_2H_4 + CH_3COCH_3 + HCl \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}NH{-}\underset{\underset{Se}{\|}}{C}{-}NH_2 + KCl + H_2O$$

Manuscris predat redacției la data de 5 iunie 1980.

* Prof. dr. doc,, Catedra de chimie anorganică; Cercet. șt. dr., ICEM — București.

Sinteza selenosemicarbazonei acetonei impune prezenţa selenocianatului hidrazinei de la început în mediul de reacţie, ca stabilizator al ionului de selenocianat. Într-adevăr, încercările noastre iniţiale de a obţine selenosemicarbazona acetonei prin adăugarea ulterioară a selenocianatului de potasiu la o soluţie formată din cantităţi stoechiometrice de hidrat de hidrazină şi acetonă, în mediu de acid clorhidric — la pH = 4 —, au condus doar la un produs organic impur, cu un conţinut în seleniu de circa 34 % (conţinutul teoretic de seleniu din selenosemicarbazona acetonei este de 44,35 %).

De asemenea, randamentul de obţinere a selenosemicarbazonei acetonei este influenţat pozitiv de un exces de circa 10 % hidrat de hidrazină. Probabil că în acest mod este favorizată formarea hidrazonei acetonei, care adiţionează apoi acidul selenocianic, pentru a forma selenosemicarbazona acetonei [10, 11].

Pentru a evita scăderea puternică a valorii pH-ului mediului de reacţie, cantitatea necesară de acid clorhidric a fost adăugată treptat, cu picătura şi sub agitare puternică, după introducerea tuturor celorlalţi reactivi : selenocianat de potasiu, hidrat de hidrazină, acetonă. Domeniul optim de pH pentru desfăşurarea reacţiei de izomerizare a selenocianatului hidrazinei este 3,7—4,0 [10]. La acest pH are loc concomitent şi un proces de descompunere a selenocianatului de potasiu, în proporţie de 3—10 %, cu formare de seleniu elementar.

Durata optimă pentru refluxarea soluţiilor pe baie de apă la fierbere este de 4,5 ore, iar pentru cristalizare timpul optim este de circa 96 ore, în baie de apă la 15—18°C şi întuneric, în pahare acoperite.

Întrucît sinteza selenosemicarbazonei acetonei are loc printr-o reacţie la echilibru, cu un randament destul de scăzut (circa 24 %), s-a studiat posibilitatea de deplasare a echilibrului reacţiei spre formarea unei noi cantităţi de selenosemicarbazonă, prin mărirea cantităţilor de hidrat de hidrazină, acetonă şi acid clorhidric, utilizate la sinteză. Astfel, atunci cînd s-a lucrat la pH = 3,7 — dar cu un exces de hidrat de hidrazină, acetonă şi acid clorhidric de patru ori faţă de cantitatea stoechiometric necesară — s-a obţinut o mărire cu peste 5 % a randamentului în selenosemicarbazona acetonei, adică de la 24,14 % la 29,74 %.

Avînd în vedere aceste date şi pentru a se evita un consum prea mare de reactivi, în metoda de lucru elaborată s-a introdus o a doua etapă de izomerizare — prin reutilizarea selenocianatului din soluţiile mame rămase de la sinteză, la care se adaugă aceleaşi cantităţi de reactivi (hidrat de hidrazină, acetonă şi acid clorhidric) şi se lucrează în acelaşi mod ca în prima etapă a sintezei.

Datele prezentate în tabelul 1 arată că s-a obţinut astfel mărirea cu 20 % a randamentului de sinteză a selenosemicarbazonei acetonei, produsul obţinut în a II-a etapă a sintezei fiind şi mult mai pur (puritate 98,91 %) decît selenosemicarbazona obţinută în prima etapă a sintezei (puritate 94,54 %).

Introducerea unei a treia etape de sinteză, prin repetarea refluxării, nu a mai condus la rezultate cu randamente utile în timp.

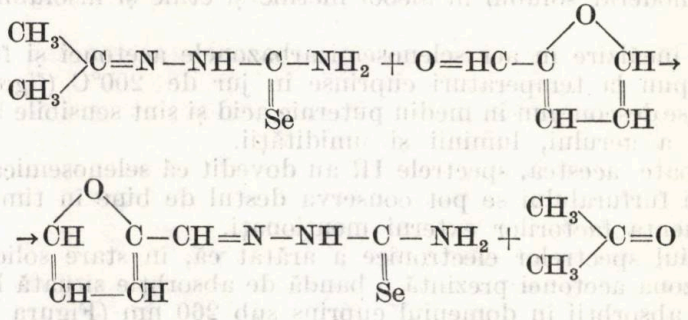
Pentru sinteza selenosemicarbazonei furfuralului s-a utilizat, conform datelor din literatura de specialitate [12], metoda de substituţie

Tabelul 1

Randamentele de obţinere a selenosemicarbazonei acetonei

Durata încălzirii h	Etapa I			Etapa II			Randament total, %
	pH	Timp crist., h	Randament %	pH	Timp crist., h	Randament %	
4,5	3,95	140	22,70	4,8	92	16,08	38,78
4,5	3,80	24	21,97	4,0	19	13,20	35,17
4,5	3,70	40	22,13	4,0	65	19,72	41,85
4,5	3,70	90	24,14	4,0	96	20,08	44,22
4,5	3,60	24	22,41	4,1	43	14,23	36,64
4,5	3,50	53	20,37	4,3	72	15,97	36,34
4,5	3,45	72	20,68	3,5	96	15,91	36,59
4,5	3,30	43	18,17	3,3	185	13,02	31,19

a acetonei din selenosemicarbazona acetonei de către furfural, conform următoarei ecuaţii chimice :



Reacţia are loc cu un randament bun, circa 84 %, şi decurge destul de repede. Astfel, cristalele de selenosemicarbazonă a furfuralului apar în soluţie după 10 minute de încălzire cu reflux. Se continuă încălzirea încă 50 minute, pentru a se obţine randamentul maxim în selenosemicarbazona furfuralului. Produsul astfel obţinut este de puritate înaintată, 99,24 %.

Reproductibilitatea metodelor de sinteză discutate a fost verificată cu ajutorul analizei chimice elementare a produşilor obţinuţi şi prin metodele spectrofotometrice de absorbţie în ultraviolet şi în infraroşu.

Selenosemicarbazonele acetonei şi furfuralului sînt substanţe solide, cristalizate acicular, avînd diagrame ale difracţiei de raze X în pulberi, cu alură specifică (tabel 2). Atît primul compus, care este de culoare albă-foarte slab roz, cît şi cel de al doilea, care este de culoare bej-gălbui,

prezintă comportare de neelectroliți în soluții metanolice. Conductibilitatea electrică molară a selenosemicarbazonei acetonei în soluții metanolice 10^{-3} m, la 24°C, este : $\Lambda = 4{,}15\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. Pentru selenosemicar-

Tabelul 2

Valorile d și I/I_1 din diagramele de difracție de raze X, în pulberi

Selenosemicarbazida. .0,25 C_2H_5OH		Selenosemicarbazona acetonei		Selenosemicarbazona furfuralului	
d,Å	I/I_1, %	d,Å	I/I_1, %	d,Å	I/I_1, %
5,04	100	7,32	100	8,92	100
1,68	100	3,27	80	4,51	100
2,53	90	3,73	50	2,21	100
3,13	68	2,66	45	2,87	93
3,19	37	2,69	40	4,11	73
4,82	26	3,39	20	3,23	67*

* = Selenosemicarbazona furfuralului mai posedă încă alte cîteva linii de difracție, de intensitate mai scăzută.

bazona furfuralului, conductibilitatea electrică molară a soluțiilor metanolice $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m, la 18,5°C, este : $\Lambda = 6{,}20\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$. Ambii compuși sînt moderat solubili în alcool metilic și etilic și insolubili în nitrobenzen.

Prin încălzire în aer selenosemicarbazonele acetonei și furfuralului se descompun la temperaturi cuprinse în jur de 200°C (figura 1). De asemenea, se descompun în mediu puternic acid și sînt sensibile la acțiunea prelungită a aerului, luminii și umidității.

Cu toate acestea, spectrele IR au dovedit că selenosemicarbazonele acetonei și furfuralului se pot conserva destul de bine în timp, dacă se evită influența factorilor externi menționați.

Studiul spectrelor electronice a arătat că, în stare solidă, selenosemicarbazona acetonei prezintă o bandă de absorbție situată la 305 nm, precum și absorbții în domeniul cuprins sub 260 nm (Figura 2).

În mod asemănător legăturii $>C=S$, [13, 14], banda de la 305 nm a fost atribuită unei tranziții $n \rightarrow \pi^*$ a electronilor neparticipanți de la atomul de seleniu, iar banda a doua — care este situată probabil în domeniul 230—250 nm — se datorește unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ a electronilor care formează legătura dublă $>C=Se$.

În soluție de alcool etilic, selenosemicarbazona acetonei prezintă o bandă situată la 287 nm, corespunzînd tranziției $n \rightarrow \pi^*$ a electronilor neparticipanți de la atomul de seleniu, și o a doua bandă intensă, situată la 212 nm (Figura 3). Aceasta din urmă a fost atribuită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ a electronilor care formează dubla legătură $>C=N-$. (În stare solidă, această tranziție este situată la circa 190 nm [15]).

În soluții de alcool etilic lipsește banda ce corespunde tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ a electronilor care formează legătura dublă $>C=Se$.

Selenosemicarbazona furfuralului prezintă în spectrele electronice un singur maxim de absorbție, la 332 nm, datorită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ a electronilor neparticipanți de la atomul de seleniu, atît în stare solidă,

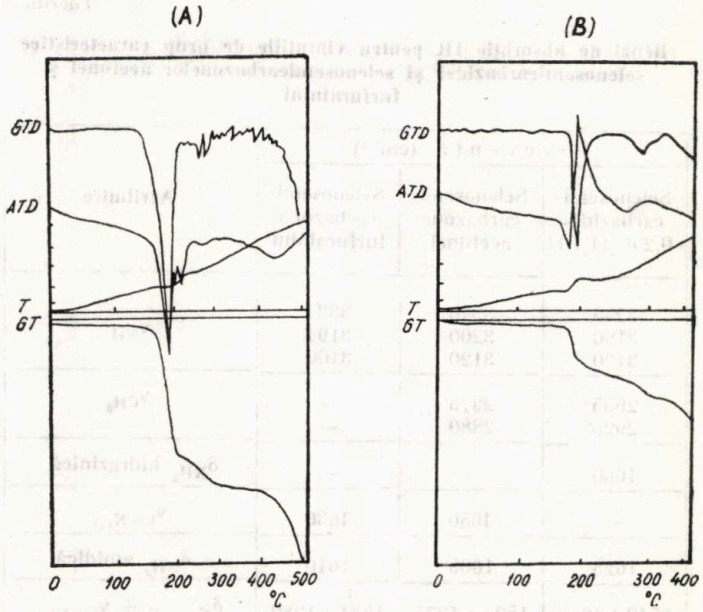


Fig. 1 Curbele termice ale selenosemicarbazonei acetonei (A) și selenosemicarbazonei furfuralului (B); obținute la viteza de încălzire de 5°C/minut; 0,3 g probă A și 0,2 g probă B; probă standard Al_2O_3.

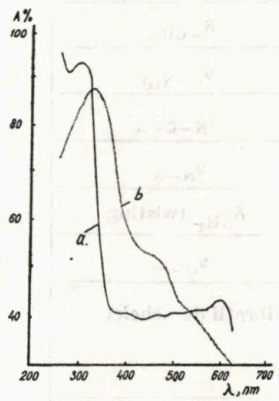


Fig. 2 Spectrele electronice de reflexie ale selenosemicarbazonei acetonei (a) și selenosemicarbazonei furfuralului (b).

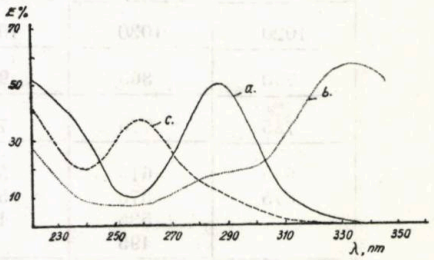


Fig. 3 Spectrele electronice de absorbție în ultraviolet ale:
(a) — selenosemicarbazonei acetonei;
(b) — selenosemicarbazonei furfuralului;
(c) — selenosemicarbazidei.
(Trasate în soluții de alcool etilic.)

cît și în soluții de alcool etilic, probabil datorită unor fenomene de împiedicare sterică (figurile 2 și 3). De asemenea, mai prezintă două benzi sub formă de umăr la 283 nm și la 475 nm, datorită prezenței ciclului furanic heteroaromatic.

Spectrele în infraroșu, ale selenosemicarbazonelor acetonei și furfuralului în stare solidă, prezintă benzi ce au fost atribuite vibrațiilor de valență

Tabelul 3

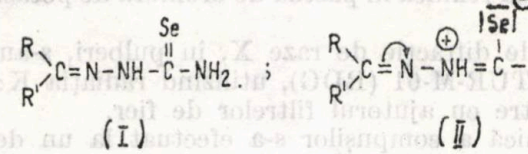
Benzi de absorbție IR pentru vibrațiile de grup caracteristice selenosemicarbazidei și selenosemicarbazonelor acetonei și furfuralului

Frecvență (cm^{-1})			Atribuire
Selenosemicarbazida. $0{,}25C_2H_5OH$	Selenosemicarbazona acetonei	Selenosemicarbazona furfuralului	
3295 3190 3120	3340 3200 3120	3334 3194 3100	ν_{NH}
2955 2920	2975 2880	— —	ν_{CH_3}
1660	—	—	δ_{NH_2} hidrazinică
—	1650	1630	$\nu_{C=N(1)}$
1625	1605	1610	δ_{NH_2} amidică
1540+1290	1525+1275	1534+1282	$\delta_{N(2)-H} + \nu_{C-N(2)}$
1490 1440	1475 1435 1375	—	δ_{CH_3}
—	—	1487	$\delta_{-CH=}$
1175	1197	1156	$\nu_{C-N(4)}$
1115	1115	1090	ν_{N-C-N}
1020	1030	1030	ν_{N-N}
740	865	950	δ_{NH_2} twisting
785	775	792	$\nu_{C=Se}$
645 575	615 575 535 495	595 567 415	Vibrații de schelet
—	—	1400 1355 890 830	Vibrații ale ciclului furanic

a legăturii duble $>C=Se$ și a legăturii duble $>C=N_{(1)}$ — ce este specifică selenosemicarbazonelor (tabel 3). De asemenea, există trei benzi corespunzînd vibrațiilor de valență ale legăturilor simple N—H, [16].

Mai sînt prezente și moduri de vibrație ce au fost atribuite vibrațiilor de deformație ale legăturilor N—H amidice și hidrazinice.

Interpretarea spectrelor electronice și de vibrație ale selenosemicarbazonelor acetonei și furfuralului a permis atribuirea structurii acestor



(I) (II)

compuși. Astfel, se poate afirma că în stare solidă este prezentă structura „amidică" (I), în timp ce în soluție alcoolică apare o structură polară „de conjugare" (II).

Date experimentale

Obținerea selenosemicarbazonei acetonei

Etapa I-a. Într-un vas Erlenmeyer, cu gît rodat, se cîntăresc 23,20 g KSeCN (0,16 moli), care se dizolvă aproape complet în cît mai puțină apă (5,6 cm^3 apă). Se adaugă apoi 8,8 cm^3 hidrat de hidrazină (0,176 moli $N_2H_4 \cdot H_2O$) și 12 cm^3 acetonă (0,16 moli). Soluția limpede, cu pH = 9 se încălzește foarte puternic. Se aduce apoi pH-ul soluției în jurul valorii de 3,7 — prin adăugare dintr-o biuretă, cu picătura, a circa 33,5 cm^3 soluție 3,7 n de HCl (circa 0,12 moli). La adăugarea HCl se agită puternic soluția. Precipită o cantitate de seleniu, prin descompunerea KSeCN. Se refluxează conținutul flaconului 4,5 ore pe baie de apă la fierbere, după care aglomeratul de seleniu elementar se filtrează imediat printr-un creuzet de sticlă cu placă filtrantă.

Filtratul, de culoare oliv, se lasă în repaus la întuneric și la rece — într-o baie de apă, în pahar acoperit — timp de 90—96 ore, pentru cristalizarea selenosemicarbazonei acetonei. Se filtrează apoi repede la vid printr-un creuzet filtrant cu placă de sticlă și se spală cu 2—3 cm^3 alcool etilic, adăugat cu picătura.

Cristalele aciculare de selenosemicarbazonă a acetonei, astfel obținute, se usucă —în exicator, pe $CaCl_2$ — într-un loc răcoros și la întuneric (sub staniol).

Etapa a II-a. La filtratul obținut după separarea cristalelor de selenosemicarbazonă a acetonei (pH = 4,8) se adaugă o nouă cantitate de reactivi (8,8 cm^3 $N_2H_4 \cdot H_2O$ + 12 cm^3 acetonă + cca. 33,5 cm^3 HCl 3,7 n, pînă la pH = 3,7—4,0) și se procedează ca mai sus.

Măsurători

Conductibilitățile electrice molare au fost determinate la un conductometru tip IRME, cu constanta celulei c = 0,30738 cm^{-1}.

Spectrele electronice de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru tip VSU-1, Carl Zeiss-Jena (RDG), utilizînd ca material de referinţă oxidul de magneziu.

Spectrele electronice de absorbţie în ultraviolet au fost înregistrate la un spectrofotometru tip Beckman DK-2A (S.U.A.), cu „dublu fascicol", utilizînd cuve de cuarţ cu drumul optic de 1 cm.

Spectrele IR au fost înregistrate prin utilizarea unui spectrofotometru tip UR 10, C. Zeiss-Jena (RDG). Determinările s-au efectuat pe probe solide, folosind tehnica în pastilă de bromură de potasiu, 1 mg probă/ /300 mg KBr.

Diagramele de difracţie de raze X, în pulberi, s-au înregistrat la un aparat de tip TUR-M-61 (RDG), utilizînd radiaţia Kα a cobaltului, selectată din spectre cu ajutorul filtrelor de fier.

Analiza termică a compuşilor s-a efectuat la un derivatograf tip MOM-Budapesta (RPU). Curbele au fost înregistrate în aer, la temperaturi cuprinse între 20°C — 500°C.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Shafiee, A.; Lalezari, I.; Pournorouz, Ar.;* J. Pharm. Sci,, 62 (5), 839—840, (1973).

[2] *Alcock David G.; Blake, Colin C.:* (Ilford Ltd.), Brit., 1.451.484, (Cl, Go3c5/38), 06 Oct. (1976), Appl. 73/53 252, 16 Nov. (1973), 6 pp., Addn. to Brit, 1.297. 653.

[3] *Abdulaev, G. B.; Gasanov, G. G.; Mehtiev, M. A.; Dzhafarov, A. I.; Tepliakova, G. V.; Perelygin, V. V.; Akhmedli, K. M.:* „Selen. Biol.", Mater. Naucin. Konf. (1974), 126—128, 182—192; Ed. Gasanov, G. G. „Elm"—Baku, USSR; Chem. Abstr., 84 (11), 69542 e, (1976).

[4] *Agrawal, K.; Booth, A.; Michaud, R. L.; Moore, E. C.; Sartorelli,* A. *C*: Biochem. Pharmacol., 23 (17), 2421—2429, (1974).

[5] *Abdulaev, G. B*; *Kasaeva, E. G.; Sadikov, S. T.*; *Mehtiev, M. A.*; „Selen. Biol. ", Mater-Naucin. Konf., 2-nd, 1975, (pub. 1976), 1, 124—127; Ed. Gasanov, G. G. „Elm". — Baku, USSR; Chem. Abstr. 86(9), 50544 b, (1977).

[6] *Brucker W.; Rohde, H. G.* Pharmazie, 23(6), 310—315, (1968); Chem. Abstr , 69 (19), 74336 k, (1968).

[7] *Ţurcan, A. A.; Groşev, V. V.*: USSR, 420.620 (Cl Co7c), 25 Mar. (1974), Appl , 1.810.642, 11 Iul. 1972).

[8] *Ţurcan, A. A.* Farmacevticnij Zurnal, (Kiev), 30(5), 82—83, (1975).

[9] *Ţurcan, O. O.; Hroşev, V. V.; Efremenko, V. I.; Troşeno, E. N.* Farmacevticnij Zurnal, (Kiev), 27(6), 69—71, (1972).

[10] *Huls, R.; Renson, M.* Bull. Soc. Chim. Belg., 65(5—6), 511—522, (1956).

[11] *Nenifescu, C. D.* „Chimie organică", Vol. I şi I , Ediţia a VI-a, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, (1966).

[12] *Bednarz, Kazimierz.* Dissertationes Pharm., 10(2), 93—98, (1958).

[13] *Sverdlova, O. V.* „Elektronnie spektri v organiceskoi himii", Leningrad, Izd. „Himiia", (1973).

[14] *Gillem, A.; Ştern, E.* „Elektronnie spektri pogloşceniia organiceskih soedinenii", IL, (1957).

[15] *Phillips, J. P.* „Spectra-Structure Correlation", N. Y.—London, (1964).

[16] *Ghelase I* „Combinaţii ale seleniului şi telurului" — Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, (1979).

Acetone and Furfural Selenosemicarbazones Structure, Properties and Synthesis

It order to increase yields and puritys of acetone and furfural selenosemicarbazones, their syntheses have been thoroughly investigated.

The compounds were characterized by thermal, electrochemical, spectroscopi cal and X-ray diffraction methods.

It has been proved that acetone and furfural selenosemicarbazones have an „amidic" structure in solid state, and a „conjugated" polar structure in alcoholic solutions.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 542.943: 547.412

EFECTUL GENEZEI CLORURII DE COBALT (II) ASUPRA PARAMETRILOR CINETICI AI OXIDĂRII SALE ÎN FAZA SOLIDĂ.

ANCA GHEORGHIU STĂNCIULEA, E. SEGAL

Lucrarea conține rezultatele unui studiu comparativ privind influența modului de obținere a clorurii de cobalt (II), asupra vitezei sale de oxidare în fază solidă.

Într-un grup de lucrări anterioare s-au prezentat rezultatele obținute la studiul cinetic izoterm și neizoterm, al deshidratării clorurii de cobalt hexahidratate și al descompunerii complecșilor de cobalt cu piridină, α-picolină și γ-picolină [1—4].

Urmărirea procesului de descompunere termică pe un interval mai larg de temperatură a arătat că după eliminarea apei sau a ligandului, clorura de cobalt anhidră, încălzită în aer suferă un proces continuu de oxidare potrivit reacției:

$$CoCl_2(s) + 2/3\ O_2(g) \longrightarrow 1/3\ Co_3O_4(s) + Cl_2(g)$$

În această notă prezentăm rezultatele obținute privind influența substanței generatoare a clorurii de cobalt asupra vitezei sale de oxidare.

Cinetica oxidării clorurii de cobalt a format obiectul unor cercetări datorate lui Lumme și colaboratorii, în cadrul cărora s-a comparat stabilitatea cinetică la oxidare a halogenurilor de nichel, cobalt și mangan [5]. Utilizînd drept criteriu al ușurinței la oxidare, temperatura de început a reacției, se constată că aceasta descrește de la clorura de cobalt, la iodura, de cobalt.

Valorile energiilor de activare ale oxidării cresc însă în aceeași ordine fapt atribuit de autori creșterii caracterului covalent al legăturii metal-halogen.

În legătură cu cele arătate se impune observația că stabilitatea cinetică nu se reflectă decît parțial în valoarea energiei de activare și că pentru aprecierea acesteia este necesară considerarea vitezei de reacție

Manuscris predat redacției la data de 8 martie 1980.
* Ing., Fabrica de săpun „Stela"; Prof. dr. doc, Catedra Chimie fizică.

în totalitatea sa, energiei libere de activare sau a constantei cinetice în condiții date.

Ținînd seama de cele arătate în prezenta lucrare am ales drept criteriu al stabilității clorurii de cobalt, în raport cu reacția de oxidare (I), valoarea constantei cinetice a oxidării la temperatura de 773°K.

Partea experimentală

S-au utilizat substanțele: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $CoPy_4Cl_2$; $Co(\alpha\text{-Pic})_4Cl_2$ $Co(\gamma\text{-Pic})_4Cl_2$, sintetizate, purificate și analizate potrivit metodelor descrise în literatură [6]. Modul de pregătire al probelor a fost descris în lucrările anterioare referitoare la descompunerea complecșilor clorurii de cobalt. Valorile parametrilor cinetici ai oxidării au fost determinați utilizînd procedeul datorat lui Coats și Redfern [7]. Pentru reducerea influenței transferului de masă și termic asupra vitezei de reacție, probele au fost încălzite cu viteza de 2,5°/min, valoare sub care, după cum a rezultat din încercările noastre preliminare, viteza de încălzire nu mai influențează parametrii cinetici.

Rezultate și discuții

În tabelul I sînt redate valorile parametrilor cinetici ai oxidării, ordinul de reacție (n), energia de activare (E) și factorul preexponențial (A). În ultima coloană sînt redate valorile constantei cinetice corespunzătoare ordinului zero de reacție pentru temperatura de 773°K.

Examinarea rezultatelor obținute arată că oxidarea clorurii de cobalt provenite din descompunerea complecșilor piridinici și picolinici are loc cu viteze comparabile în limita erorilor experimentale, constantele cinetice avînd valori cuprinse între $1 \cdot 10^{-3}$ s^{-2} și $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ s^{-2}.

Cît privește oxidarea clorurii de cobalt provenite din deshidratarea hexahidratului, aceasta se caracterizează prin valori mai mari ale vitezei de desfășurare. Influența substanței de proveniență a clorurii de cobalt se manifestă la trecerea de la complecșii piridinici și picolinici la clorura de cobalt hidratată. Fenomenul poate fi atribuit dispersiei diferite a clorurii de cobalt provenite din descompunerea complecșilor pe de o parte și a clorurii de cobalt rezultate prin deshidratare pe de altă parte. Într-adevăr, pierderea moleculelor de apă cu dimensiuni mult mai reduse în comparație cu ceilalți liganzi, are drept consecință o afînare mai puternică a rețelei și ca atare o dispersie mai mare. Cum energia superficială reprezintă o cantitate ce se scade din energia liberă de activare, este clar că la valori mari ale gradului de dispersie vor corespunde valori mai mici ale energiei libere de activare și ca atare viteze mai mari de oxidare. După cum rezultă din tabelul I, valorile energiei de activare a oxidării clorurii de cobalt provenită din deshidratarea hexahidratului și a descompunerii complecșilor atestă contribuția majoră a acestui important parametru cinetic la efectul dispersiei clorurii de cobalt înainte semnalat.

Potrivit datelor din tabelul I energiile de activare și factorii preexponențiali ai oxidării clorurii de cobalt provenite din descompunerea com-

Tabelul 1

Complex	n	E(cal/mol)	$A(s^{-1})$	$R(s^{-1})$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0	4300	0,13	$9,1 \cdot 10^{-3}$
$CoPy_4Cl_2$	0	13300	13,00	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$Co(\alpha-Pic)_4Cl_2$	0	0200	0,73	$9,9 \cdot 10^{-4}$
$Co(\gamma-Pic)_4Cl_2$	0	13100	9,oo	$1,8 \cdot 10^{-3}$

plecşilor variază în limite relativ largi faţă de constantele cinetice. Cele arătate demonstrează existenţa unui efect de compensare ce se manifestă în cinetica oxidării clorurii de cobalt.

BIBLIOGRAFIE

[1] *I. G. Murgulescu, E. Segal,* Analele Universităţi. „C.I. Parhon", Bucureşti, Seria St. Naturii, Nr. *22*, 75 (1959).
[2] *E. Segal,* Rev. Chim. Acad. R.P.R., *8*, 169 (1963).
[3] *E. Schönberger, D. Fătu, E. Segal,* Rev. Roumaine Chem., *12*, 1205 (1977).
[4] *E. Segal,* „Festkorperchemie" sb redacţia lui V. V. Boldîrev şi K. Meyer, Leipzig, 1973, p. 404.
[5] *P. Lumme, Kauko Junkarinen, Juhani Peltonen Tertlu Raivio,* Thermal Analysis'65„ Proceedings of the First International Congress at Aberdeen, 1965, p. 100.
[6] *F. Reitzenstein,* Z. anorg. allg. Chem., *11*, 254 (1896).
[7] *A. W. Coats, J. P. Redfern,* Nature, *201*. 68 (1964).

Cobalt (II) Chloride Provenience Investigation the Solid-state Oxidation Rate

The results of comparative investigation concerning the influence of the original cobalt (II) complex on the kinetic parameters of $CoCl_2$ (s) are presented.

Complex	n	E(calimol)	$\Lambda(s^{-1})$	$R(s^{-1})$
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0	1200	0,18	$0,1 \cdot 10^{-3}$
$CoPyCl_2$	0	13800	15,00	$1,5 \cdot 10^{-3}$
$Co(a-Pic)_2Cl_2$	0	0200	0,73	$0,9 \cdot 10^{-3}$
$Co(\gamma-Pic)_2Cl_2$	0	13100	0,95	$1,8 \cdot 10^{-3}$

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 541.13: 547.564.4

II. DIPOLE MOMENTS OF SOME AMINODIPHENYLETHERS

LILIANA CIUREA, C. BENDIC, V. EM. SAHINI *

În a previous paper an investigation on the electronic structure of substituted aminodiphenylethers was undertaken /1/.

In the present work the experimental and calculated dipole moments of 4-amino-, 2-chloro-4-amino- and 2,4′-dichloro-4-amino-diphenylether are reported.

Experimental

The dipole moments in the ground state of the investigated compounds were determined by Guggenheim method [2] using benzene solutions at 298 K. The dielectric constants and refractive indices were measured with a DK-Meter 600 RL and an Abbé refractometer, respectively.

The dipole moments of the first electronically excited states were evaluated from solvent induced bandshifts by the method proposed by Varma and Groenen [3]. The electronic absorption spectra were recorded in organic solvents of different polarity on a Specord UV-VIS spectrophotometer. The dielectric constants and refractive indices of various solvents were taken from Landolt-Börnstein tables.

Calculations

Theoretical dipole moments of the ground state were evaluated by vectorial addition of σ and π moments (μ^{σ} and μ^{π}). The μ^{π} values were calculated from the ground charge densities obtained by SCF-CI method using previously reported parameters. The μ^{σ} values were evaluated from both charge densities of the σ skeleton atoms using the method of Del Re [4] and vector composition of *bond moments*. The values of the parameters used in Del Re method were those reported by Del Re [4] and Berthold [5, 6]. The σ bond moments were taken from literature [7] except those for N—H and C—Cl bonds. These bond moments were chosen by fitting the dipole moments of *p*-anisidine and *o*-, *p*-chloro-diphenyl

Manuscript received 4 August 1980
* Lecturer dr.; Assistant; Professor dr., Dep of Physical Chemistry.

ether. Besides, the different ionisation potentials for ortho and para chlor atom was chosen (−24.37 eV and −25 eV, respectively) to account for the different chemical environment.

Results and discussion

The experimental dipole moments of substituted amino-diphenylethers together with that of *p*-anisidine given for comparison are listed in Table 1.

It can be seen that there is a small change in the dipole moment when methoxy group was replaced by phenoxy group, while the introduction of a chlor atom results in an increasing of the dipole moment with about 1 D.

Table 1

Calculated and experimental ground dipole moments

Compound	μ^{σ}		μ^{π}	μ_g^{calc}		μ_g^{exp}(D)
	I	II[a]		I	II	
p-anisidine	1.312	1.988	0.822	1.10	1.80	1.82[b]
4-amino-diphenylether	1.343	2.285	2.088	2.57	2.99	2.28
2-chloro-4-amino-diphenylether	1.960	4.545	2.540	3.22	3.98	3.47
2,4′-dichloro-4-amino-diphenylether	2.656	3.905	1.346	3.68	4.10	4.35

[a] The following σ bond moments were used: μ_{C-O} = 08 D, μ_{C-N} = 045 D, μ_{N-H} = 038 D, μ_{C-Cl} = 2.26 D /7/ and $\mu_{\ddot{o}}$ = 1.52 D /9/.
[b] Reference /8/.

The experimental data are compared with the theoretical dipole moments relative to the ground state using for μ^{σ} the method of Del Re (column I of the Table 1) and vector composition of σ bond moments (column II). The theoretical values agree fairly well with the experimental ones. A better agreement between experimental and theoretical dipole moments was obtained using the vector composition of σ bond moments for μ^{σ}.

In order to obtain some informations on the charge distribution in the first excited state, the excited dipole moments were theoretically evaluated and compared with those obtained by the solvent shift method.

The wavenumbers of the first absorption band in different solvents are given in Table 2.

The differences $\Delta\vec{\mu}$ between the excited and ground state dipole moments was obtained from $2(\Delta\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_g)/hca_0^3$, the slopes of the linear correlations between function Y and X, according to the Varma-Groenen method. For the radius a_0 of the cavities needed to store a solute in its ground state a value of 3.6 Å was assumed for *p*-anisidine and 5 Å for substituted 4-amino-diphenylethers. The intercepts of the same plots were used to

Table 2

The wavenumbers (cm^{-1}) of the first absorption band in different solvents

Solvent	Anisidine	Diphenylether		
		4-NH_2-	-2Cl-4-NH_2-	2,4'-Cl-4-NH_2-
Heptane	32720	33232	33120	33160
Methylcyclopentane	32800	33200	33120	33120
Carbon tetrachloride	32600	33200	32920	32920
p-Xylene	32416	33040	32800	32940
Benzene	32360	32992	32800	32760
Toluene	32480	32928	32720	32760
Propyl ether	32600	33456	32640	32480
Diethyl ether	32080	32686	32520	32480
Tetrahydrofuran	32200	32560	32280	32360
Acetonitrile	32520	32896	32640	32680
Dimethylformamide	31960	32368	32080	32080
Octhanol	33240		32880	32920
Methanol	33360	33520	32920	32920
Dichloro ethane	32560		32800	32920
Chloroform	32760	33200	33000	33000
Dichloromethane	32640	33200	32960	33000

evaluate the magnitude of the dispersion shift D which is compatible with the oscillator strengths of the transition, as is shown in Table 3.

For all examined compounds the experimental positive values of $\Delta\mu$ reveal an increase of the dipole moment by electronic excitation. The variation of the dipole moment can be related to the change of the charge density on nitrogen atom, Δq_N, in the first excited state.

Table 3

Values of $\Delta\mu$, Δq_N, D and f

Compound	$\Delta\mu$(D)[a]	Δq_N	$D \cdot 10^{36}$ (e.s.u.)	f[b]
4-amino-diphenylether	4.33	0.265	61.0	0.085
2-chloro-4-amino-diphenylether	2.45	0.217	17.6	0.078
2,4'-dichloro-4-amino-diphenylether	1.24	0.209	17.2	0.072

[a] assuming $\vec{\mu}_g$ parallel to $\vec{\mu}_e$.
[a] calculated from $f = 1.085 \cdot 10^{11}\, \tilde{\nu}\, M^2$, where M is the transition moment.

The excited dipole moments $\vec{\mu}_e^{exp}$ obtained from $\Delta\mu$ assuming $\vec{\mu}_g$ parallel to $\vec{\mu}_e$ are presented in Table 4, together with the calculated $\vec{\mu}_g^{calc}$ one.

The excited dipole moments $\vec{\mu}_e^{calc}$ are essentially in the same direction as $\vec{\mu}_g^{calc}$ vector, except for anisidine where the angle φ defined by $\vec{\mu}_e^{calc}$ and $\vec{\mu}_g^{calc}$ vectors is of 48°.

Table 4

Calculated and experimental excited dipole moments

Compound	$\vec{\mu}_e^{exp}$(D)	$\vec{\mu}_e^{calc}$(D)	φ
p-anisidine	6.82[a]	4.33	48.10
4 amino-diphenylether	6.61	5.00	0.12
2-chloro-4-amino-diphenylether	5.81	4.91	11.48
2-,'-dichloro-4-amino-diphenylether	5.59	4.73	5.03

[a] tacking into account the angle φ between $\vec{\mu}_g$ and $\vec{\mu}_e$ as found theoretically.

A general comparison of theoretical results with experimental data reveals a good agreement despite the approximations involved both in the theoretical calculations and solvent shift measurements. This agreement supports the reliability of the calculated charge densities in the excited states [1].

REFERENCES

[1] *C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini,* Bul. Inst. Politech. Bucharest.
[2] *E. A. Guggenheim,* Trans. Faraday Soc,, 45, 714 (1949).
[3] *C.A.G.O. Varma, E.J.J. Groenen,* Rec. Trav. chim., Pays Bas, 91, 296 (1972).
[4] *G. Del Re,* J. Chem. Soc., 1958, 4031.
[5] *H. Berthod, A. Pullman,* J. chim. phys., 62, 942 (1965).
[6] *H. Berthot, G. Giessner Preitre, A. Pullman,* Theor. Chim. Acta, 8, 212 (1967).
[7] *C. P. Smyth,* Dielectric behavior and structure, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1955, p. 239.
[8] *C. Decoret,* These, Fac. Sci., Univ. Lyon, 1968.
[9] *R. D. Brown, B. A. W. Coller,* Theor. Chim. Act , 7, 259 (1967).

II. Momente de dipol ale unor aminodifenileteri

S-au determinat experimental şi teoretic valorile momentelor de dipol în stare fundamentală şi excitată ale 4-amino-, 2-cloro-4-amino- şi 2,4'-dicloro-4-amino-difenileterului. Introducerea unui atom de clor în moleculă are ca efect o creştere a momentului de dipol al stării fundamentale cu aproximativ 1 D. Pentru toţi compuşii examinaţi s-a observat o creştere a momentului de dipol în urma excitării. Variaţia momentului de dipol la trecerea din starea fundamentală în cea excitată, obţinută din efectele de solvent, a fost corelată cu schimbarea densităţii de sarcină pe atomul de azot în stare excitată. S-a obţinut o bună concordanţă între valorile teoretice şi cele experimentale ale momentelor de dipol.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z. 543.253 : 546.72.04

QUANTITATIVE DETERMINATION OF IRON IN POLYVINYLCLORIDE.
II. DETERMINATION METHODS.

LUMINIȚA VLĂDESCU, RUDOLF LERCH., ELENA DIACU *

The present paper forms an extension of the study carried out in am attempt to establish a rapid, quantitative methodology for the determination of iron in polyvinylcloride (PVC) in solutions obtained by the previously described methods Several procedures for the quantitative determination of iron were tested : polarography, atomic absorbtion spectroscopy and molecular absorption spectrophotometry.

Polarographic determinations

The results of the mesurements, at different sensitivites with an LP-7e polarograph, showed that this method cannot be used for determination of iron in PVC as in such samples iron is to be found only in traces below the sensitivity limit of the metod.

Determinations by atomic absorption spectroscopy.

Atomic absorption spectroscopy proved to be highly efficient, permitting the determination of very small amounts of iron in the solutions obtained, starling from PVC samples.

Calibration curves were plotted both for aqueous solution and for solutions in tetrahydrofurane and dimethylformamide, under working conditions identical to those applied for obtaining iron solutions, starting from PVC samples.

A PVC solution in dimethylformamide (DMF), containing krown quantities of iron was prepared as follows : 0,500 g pure, iron-free PVC and 10 cm^3 DMF, volumes measured exactly from a solution with a 50 ppm Fe^{2+} concentration, were introduced in 25 calibrated flasks. After evaporation, The PVC with a known iron content was dissolved in DMF, adding the latter up to the mark on the flask. The solutions thus obtained were used for tracing the calibration line shown in fig. 1.

PVC solution 2 % were then prepared in DMF in 25 cm^3 calibrated flasks for several types of technical PVC.

Manuscript received 1 September 1980.
* Assistant dr. ; Lecturer dr., Assisant, Chair of Analytical Chemistry.

As any trace of water solidified PVC, acetone, air and then DMF were carefully aspirated in the combustion chamber of the atomic absorption apparatus. After aspiration of the solutions to be analyzed, the apparatus was washed in the same way.

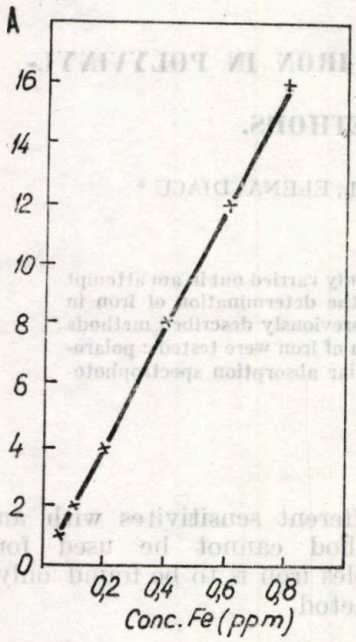


Fig. 1 Calibration curve for iron atomic absorption determination in D.M.F. solutions of P.V.C

Table 1

Results of the iron atomic absorption determination from few P.V.C. samples, dissolved in DMF

no.	P.V.C. g	Fe content (p.p.m.)
1	0.5030 0.4998 0.5015	⩽2.4
2	0.5009 0.5018	⩽2.4
3	0.5146 0.5050	3.8
4	0,5210	⩽2.4
5	0.5196	⩽2,4
6	0.5118 0.5040	⩽2.4
7	0.5146	⩽2.4
8	0.4996	3.8
9	0.4993	⩽2.4
10	0.4931 0.5001	7.14

Using the calibration line traced, the iron content was calculated in the PVC samples from different charges. The results obtained are shown in table 1.

Atomic absorption spectroscopy was also applied with solutions obtained by disintegration of the PVC samples with a $H_2SO_4-HClO_4$ mixture and by the ion exchange procedure.

Solutions containing known quantities of iron and acids in proportions similar to those in the solutions to be analyzed were prepared for calibrating the apparatus. The calibration line plastted in this case is shown in fig. 2. As the solutions obtained starling from PVC samples contain high quantities of Na^+ ions, the influence of the latter on the response of the apparatus was followed up using solution with 5 ppm Fe^{2+} and different Na^+ concentrations. The line thus obtained shows that, as expected, it is not necessary to add Na^+ to the calibration samples.

The results obtained after analysis of the PVC samples from different charges, disintegrated by the $H_2SO_4-HClO_4$ method, are given in table 2.

On comparing the data in tables 1 an 2 it will be seen that the atomic absorption method bed to similar results when working with DMF and with aqueous solutions. The latter procedure appears to be the best indicated, as no special precautions are necessary when using the apparatus.

Table 2

Results of the iron atomic absorption determination from few P.V.C. samples, after acide disruption

no.	P.V.C. g	Fe content (ppm.)
1	1.0153	2.9
2	1.0147	1.9
3	1.0174	3.9
4	11.0269	1.9
5	1.0200	2.9
6	1.0046	0.99
7	1,0063	2,48
8	1.0841	3.22
9	1.0505	2.37
10	1.0623	7.06

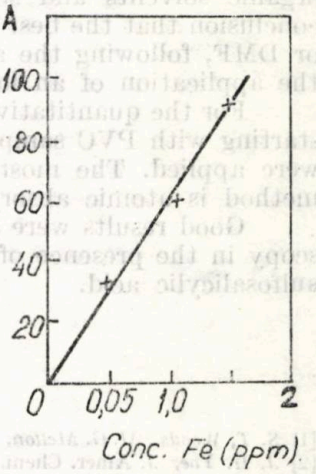


Fig. 2 Calibration curve for iron atomic absorption determination in acide aqveous solutions of P.V.C.

Determination by molecular absorption spectrophotometry.

Furthermore, the possibility was tested of applying some spectrophotometric determination methods for the quantitative determination of iron in the solutions obtained starting from PVC samples, under the action of H_2SO_4—$HClO_4$ mixture and by ionic exchange method.

The organic reagents α, α'-dipyridyl [1], ferrone [2] and sulfosalicylic acid [3] that from coloured complexes with iron were likewise used, the reactions being very sensitive.

The results obtained by application of these methods on several PVC samples were in agreement with one another and with those obtained by atomic absorption. The data are presented in table 3.

Table 3

Results of the iron atomic absorption and colorimetric determination from P.V.C. — 10 samples

Atomic absorption method				Colorimetric method	
D.M.F. solutions		aqueous solutions			
P.V.C.—10 g.	Fe content p.p.m.	P.V.C.—10 g.	Fe content p.p.m.	P.V.C.—10 g.	Fe content p.p.m.
0.5001	7.14				
1.0623	7.20	1.0623	7.06	1.0623	6.98
1.0053	7.16	0.5001	7.14	0.5001	7. 0

Conclusions

For the quantitative determination of iron in PVC it is necessary to bring a certain amount into solution. Study of the action of several organic solvents and some disintegration inorganic agents led to the conclusion that the best results were obtained by dissolving PVC in THF or DMF, following the action of a 1 : 1 mixture of H_2SO_4—$HClO_4$, and the application of an ion exchange method.

For the quantitative determination of iron in the solutions obtained starting with PVC samples, various quantitative determination methods were applied. The most efficient, precise, rapid and reality performed method is atomic absorption spectroscopy.

Good results were also obtained with molecular absorption spectroscopy in the presence of the organic reagents α, α'-dipyridyl, ferrone or sulfosalicylic acid.

REFERENCES

[1] *S. T. Woods, M. G. Mellon,* Ind. Eng. Chem., Anal. Ed , *13*, 1941, p. 551.
[2] *J. H. Yoe,* J. Amer. Chem. Soc., *54*, 1932, p. 4139.
[3] *H. Pfeiffer,* Z. Anal. Chem., *126*, 1943, p. 81.

Determinarea cantitativă a ferului din policlorura de vinil. II. Metode de determinare

Acest articol prezintă o extindere a studiului consacrat stabilirii unei metodologii de determinare cantitativă a ferului din policlorura de vinil în soluție, metodologie obținută prin metodele descrise anterior. Au fost încercate mai multe procedee de determinare cantitativă a ferului: polarografie, spectroscopie, spectrofotometrie.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 543
539.6

ASUPRA PROBLEMEI CELOR TREI CORPURI APLICATĂ ÎN CAZUL INTERACȚIUNILOR MOLECULARE DE LUNGĂ DISTANȚĂ

VICTOR DAVID, ȘERBAN MOLDOVEANU *

Se discută problema interacțiunii a trei molecule identice considerînd moleculele ca niște colecții de sarcini. S-a introdus o funcție generală de perturbație a interacției pol-pol.

Din mecanică se știe că problema celor trei corpuri se rezumă la două probleme:

1) Stabilirea mișcării unui sistem de trei corpuri în interacțiune;

2) Stabilirea expresiilor analitice ale interacțiunilor dintre trei corpuri, interacțiunile căutate fiind de natură gravitațională.

În cadrul teoriei forțelor intermoleculare problema se pune în termeni de interacțiuni de distribuții de sarcini, interacțiunile discutate fiind numai de natură electrică, deoarece cele gravitaționale și magnetice au o foarte mică pondere.

1) Să considerăm o moleculă i de masă m_i în interacțiune cu $(N-1)$ molecule de aceiași specie. Coordonatele centrului de masă ale distribuției de sarcini i sînt $(X_i, Y_i, Z_i) = R_i$

Ecuațiile descrierii mișcării moleculei i sînt:

$$m_i \ddot{X}_i = -\frac{\partial}{\partial X_i} U = -\frac{\partial}{\partial X_i} \sum_j{}' \hat{V}_i \hat{V}_j R_{ij}^{-1}$$

$$m_i \ddot{Y}_i = -\frac{\partial}{\partial Y_i} U = -\frac{\partial}{\partial Y_i} \sum_j{}' \hat{V}_i \hat{V}_j R_{ij}^{-1}$$

$$m_i \ddot{Z}_i = -\frac{\partial}{\partial Z_i} U = -\frac{\partial}{\partial Z_i} \sum_j{}' \hat{V}_i \hat{V}_j \Delta_i R_{ij}^{-1}$$

Sau:

$$m_i \ddot{R}_i = -\sum{}' \hat{V}_i \hat{V}_j \nabla_i \hat{R}_{ij}^{-1} \qquad (1)$$

Manuscris predat redacției la data de 16 octombrie 1980.
* Student. Fac. Tehnologie chimică; Lector dr. Catedra Chimie analitică.

(Indicele prim la sumă însemnînd $i \neq j$). Potenţialul moleculei i, U, este scris în forma lui Margenau-Kestner.

Dezvoltînd expresia (1) [3] se poate scrie:

$$m_i \ddot{R}_i = -\sum_j{}' \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=0}^{\infty} \hat{T}_{\nu i} \hat{T}_{\mu j} \nabla_i R_{ij}^{-1} \tag{2}$$

De aici rezultă:

$$\ddot{R}_i = -\frac{1}{m_i}\left[\hat{T}_{\alpha i}\hat{T}_{\beta k}\nabla_i R_{ik}^{-1} + \sum_j{}'' T_{\alpha i} T_{\beta j} \nabla_i R_{ij}^{-1} + \right.$$

$$\left. + \sum_j{}' \sum_\nu{}' \sum_\mu{}' T_{\nu i} T_{\mu j} \nabla_i R_{ij}^{-1}\right] \tag{3}$$

Unde primul termen se referă la interacţia polului α al moleculei i cu polul β al moleculei l_k; termenul al doilea din (3) se referă la interacţia polului α al moleculei i cu polii β ai celorlalte molecule; al treilea termen cuprinde restul interacţiunilor.

$$\ddot{R}_k = -\frac{1}{m_k}\left[\hat{T}_{\beta k}\hat{T}_{\alpha i}\nabla_k R_{ik}^{-1} + \sum_j{}'' \hat{T}_{\beta k}\hat{T}_{\alpha j}\nabla_k R_{kj}^{-1} + \right.$$

$$\left. + \sum_j{}' \sum_\nu{}' \sum_\mu{}' \hat{T}_{\nu k}\hat{T}_{\mu j}\nabla_k R_{kj}^{-1}\right] \tag{4}$$

(Semnul de două ori prim, '', se referă la faptul că j nu poate lua valorile i şi j). Dar:

$$m_i = m_k = \ldots = m$$

$$R_{ki} = R_{ik}$$

$$\hat{T}_\alpha \hat{T}_\beta = \hat{T}_\beta \hat{T}_\alpha$$

De aici rezultă că dacă scădem pe (4) din (3) obţinem:

$$\ddot{R}_i - \ddot{R}_k = \ddot{R}_{ik} = -\frac{1}{m}\left[\hat{T}_{\alpha i}\hat{T}_{\beta k}(\nabla_i - \nabla_k)R_{ik}^{-1} + \right.$$

$$\left. + \sum_j{}''(\hat{T}_{\alpha i} T_{\beta j}\nabla_i R_{ij}^{-1} - \hat{T}_{\beta k}\hat{T}_{\alpha j}\nabla_k R_{jk}^{-1}) + \sum_j{}' \sum_\nu{}' \sum_\mu{}' \ldots\right] \tag{5}$$

Întocmai ca în mecanica analitică vom introduce o funcţie perturbatoare. Vom defini perturbaţia P a moleculelor înconjurătoare asupra interacţiei

α-pol al moleculei i cu β-polul moleculei k:

$$P_{ik}^{\alpha-\beta} = \sum_{j}{}'' (\hat{T}_{\alpha i}\hat{T}_{\beta j}\nabla_i R_{ij}^{-1} - \hat{T}_{\beta k}\hat{T}_{\alpha j}\nabla_k R_{kj}^{-1}) +$$

$$+ \sum_{j}{}' \sum_{\nu}{}' \sum_{\mu}{}' (\hat{T}_{\nu i}\hat{T}_{\mu j}\nabla_i R_{ij}^{-1} - \hat{T}_{\nu k}\hat{T}_{\mu j}\nabla_k R_{kj}^{-1})$$

2) Atunci cînd distanţele dintre molecule sînt din ce în ce mai mici se observă o neaditivitate a potenţialelor perechi. Corecţia cea mai însemnată se datoreşte interacţiunilor triple şi apare ca o energie de exces la suma energiilor potenţiale perechi $U(R_{12}) + U(R_{13}) + U(R_{23})$. O astfel de corecţie este :

$$U_{123} = \frac{9\hbar\nu\alpha^3}{16} \cdot \left[\frac{1}{R_{12}^3 R_{13}^3 R_{23}^3} + \frac{\mathbf{R}_{12}\mathbf{R}_{13}\mathbf{R}_{12}\mathbf{R}_{23}\mathbf{R}_{13}\mathbf{R}_{23}}{R_{12}R_{13}R_{23}} \right]$$

Aici α este polarizabilitatea moleculară, iar ν — frecvenţa oscilatorului tridimensional cu care este asimilată molecula.

Energia potenţială de trei corpuri poate fi definită simplu dacă utilizăm un model simplu. Dacă trei molecule *i*, *j* şi *k* sînt separate la infinit energia acestui sistem este :

$$E = T_i + T_j + T_k$$

Dacă două molecule sînt în interacţiune şi a treia foarte îndepărtată vom scrie :

$$E = U_{ij} + T_i' + T_j' + T_k$$

$$E = U_{jk} + T_i' + T_k' + T_j$$

$$E = U_{jk} + T_j' + T_k' + T_i$$

Iar cînd toate cele trei molecule interacţionează între ele :

$$E = U_{ij}' + U_{ik}' + U_{jk}' + U_{ijk} + T_i'' + T_j'' + T_k'' \qquad (6)$$

Unde :

T_i — energia cinetică a moleculei i libere ;
T_i' — energia cinetică a moleculei i în interacţiune cu o altă moleculă ;
T_i'' — energia cinetică a moleculei i în interacţiune cu ambele molecule ;
U_{ij} — energia potenţială dintre moleculele i şi j cînd molecula k este la infinit ;
U_{ij}' — energia potenţială dintre moleculele i şi j în prezenţa potenţialului perturbator al moleculei k.
U_{ijk} — energia potenţială de trei-corpuri.

De unde se obţine:

$$U_{ijk} = \frac{1}{2}(U_{ij} + U_{jk} + U_{ik}) - (U'_{ij} + U'_{jk} + U'_{ik}) +$$

$$+ (T'_i + T'_j + T'_k) - (T''_i + T''_j + T''_k) \tag{7}$$

Pe de altă parte, potenţialul unui sistem de N molecule identice este sumă de două, trei, ..., N-corpuri [5]:

$$U = \frac{1}{2!}\sum_i^N \sum_j^N U_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_i^N \sum_j^N \sum_k^N U_{ijk} + \dots \tag{8}$$

Putem generaliza formula (6) pentru 4 molecule i, j, k, l aflate în interacţiune:

$$E = U''_{ij} + U'_{il} + U''_{jk} + U''_{jl} + U''_{kl} + U'_{ijk} + U'_{ijl} + U'_{jkl} + \\ + U'_{ikl} + U_{ijkl} + T \tag{9}$$

T — reprezentînd o funcţie de energie cinetică a celor patru componente ale sistemului.

BIBLIOGRAFIE

[1] *L. Dragoş*, Principiile mecanicii analitice, Ed. Tehnică, pag. 126 (1976).
[2] *H. Margenau, N. R. Kesner*, Theory of Intermolecular Forces, Pergamon Press, (1971).
[3] *V. David., Ş, Moldoveanu* Rev. Roum. Chim, (trimis pentru publicare).
[4] *R. L. Scott*, Physical Chemistry. An Advanced Treatise. vol. VIII A/Liquid State, Edited by D. Henderson, pag. 8 (1971).
[5] *O. Stnanoglu*, Intermolecular Forces, Edited by O. Hirschfelder, pag. 283, (1970)

On the Three-Body Problem Applicated in the Cases of Long-Range Intermolecular Forces

We have discussed the interacting problem of three identical molecules considering the molecules like a charge collection. It was introduced a general perturbational function of pole-pole interaction.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 668.815

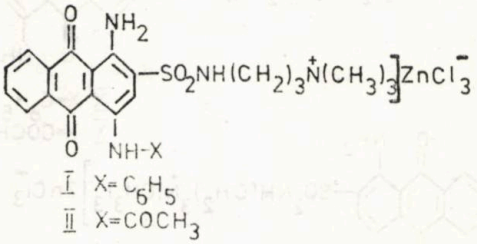
SINTEZE DE COLORANŢI CATIONICI CU STRUCTURĂ ANTRACHINONICA

F. URSEANU, R. PEVNICOV *

Lucrarea descrie rezultatele cercetării experimentale efectuate în scopul sintetizării a doi noi coloranţi cationici, cu structură antrachinonică. Sînt prezentate de asemenea analizele spectrale şi tinctoriale ale noilor produşi obţinuţi.

Introducere

Avîndu-se în vedere creşterea continuă a producţiei de fibre poliacrilonitrilice şi necesitatea realizării unei game cît mai variate de coloranţi pentru vopsirea acestora, lucrarea de faţă prezintă rezultatele cercetării experimentale privind sinteza a doi coloranţi cationici cu structura antrachinonică, în care catena laterală conţinînd grupa solubilizantă este introdusă în moleculă prin intermediul grupei sulfonamidice [1].

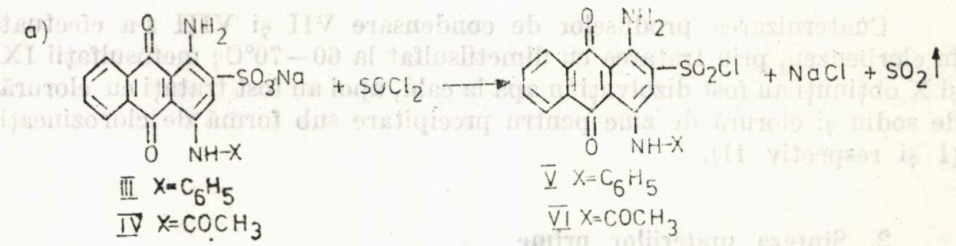


I X=C_6H_5
II X=$COCH_3$

Fig. 1

1. Sinteza coloranţilor cationici

Cei doi coloranţi cationici au fost sintetizaţi prin următoarea succesiune de reacţii:



III X=C_6H_5
IV X=$COCH_3$
V X=C_6H_5
VI X=$COCH_3$

Fig. 2

Manuscris predat redacţiei la data de 10 octombrie 1980.

* Şef lucrări dr. ing. Catedra de Chimie Organică; Studentă anul V, secţia Tehnologia Coloranţilor.

Obţinerea sulfoclorurilor V şi VI s-a făcut prin tratarea sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici corespunzători (III şi respectiv IV) cu clorură de tionil, în clorbenzen ca solvent şi în prezenţă de mici cantităţi de N, N-dimetilformamidă drept catalizator, la 60°C, după o metodă asemănătoare descrisă în literatură [2].

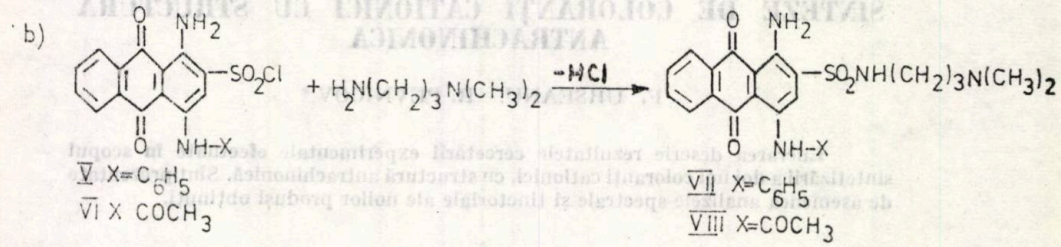


Fig. 3

Condensarea sulfoclorurilor V şi VI cu N, N-dimetil-1,3-diaminopropan s-a efectuat în clorbenzen, la 60—70°C.

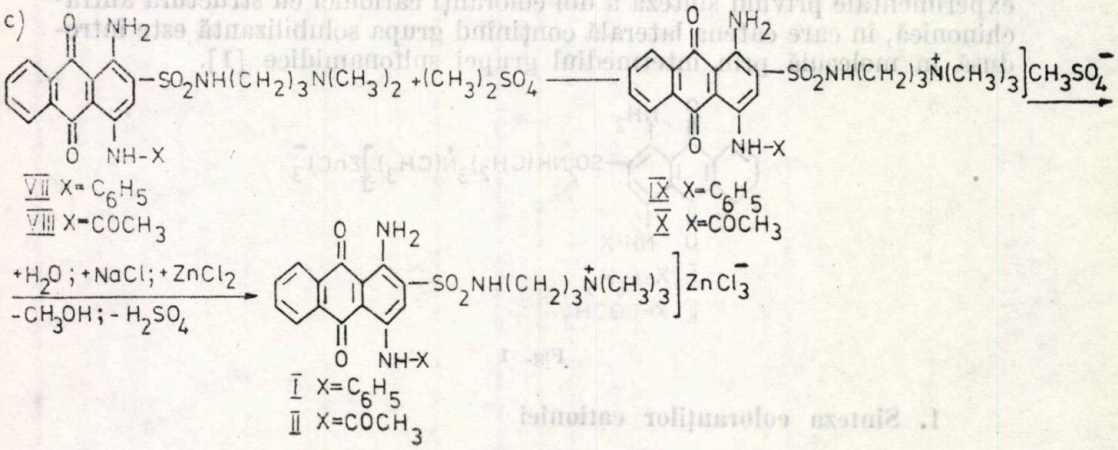


Fig. 4

Cuaternizarea produselor de condensare VII şi VIII s-a efectuat în clorbenzen, prin tratarea cu dimetilsulfat la 60—70°C; metosulfaţii IX şi X obţinuţi au fost dizolvaţi în apă la cald, apoi au fost trataţi cu clorură de sodiu şi clorură de zinc pentru precipitare sub formă de clorozincaţi (I şi respectiv II).

2. Sinteza materiilor prime

Compusul III a fost sintetizat prin condensarea acidului bromaminic XI (sare de sodiu) cu anilină, în mediu apos alcalin (K_2CO_3), în

prezență de sulfat de cupru catalizator, după o metodă descrisă în literatură [3].

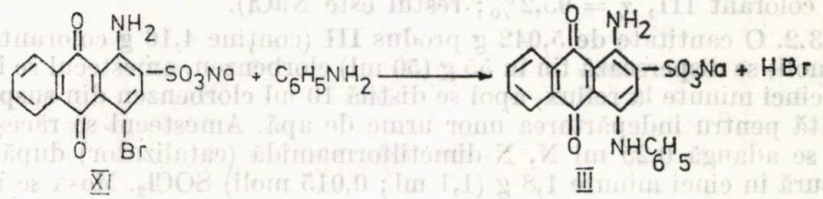


Fig. 5

Compusul IV a fost sintetizat prin următoarea succesiune de reacții:

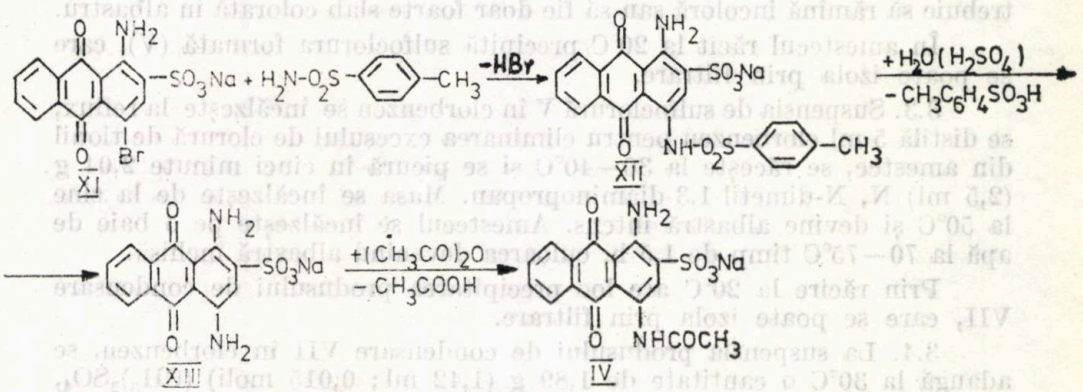


Fig. 6

Condensarea acidului bromaminic cu 4-toluensulfonamidă s-a efectuat în mediu apos alcalin (CH_3COONa), în prezență de sulfat de cupru catalizator, după o metodă descrisă în literatură [3]. Hidroliza intermediarului XII s-a făcut în acid sulfuric concentrat, după un exemplu asemănător descris în literatură [3]. Acetilarea produsului XIII s-a efectuat cu anhidridă acetică în mediu de acid acetic glacial.

3. Partea experimentală

3.1. Un amestec format din 10,1 g (0,025 moli) sare de sodiu a acidului bromaminic XI, 9,3 g (0,1 moli) anilină, 3,5 g K_2CO_3 și 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 100 ml apă, se încălzește 1,5—2 h la 95—98°C; treptat, culoarea masei se transformă din roșiatică în albastră.

Notă. Transformarea acidului bromaminic în colorantul albastru III se urmărește cromatografic pe hîrtie Whatman nr. 1, în sistem ascendent, folosind drept solvent apa, iar ca eluent amestecul n-butanol : : etanol : apă : soluție NH_3 25% = 100 : 20 : 44 : 1 (în volume).

Final, cînd reacția este terminată, amestecul se răcește la 50°C și se filtrează produsul precipitat. Turta se dizolvă apoi în 200 ml apă

(60—70°C), soluţia rezultată se filtrează, iar filtratul se salifiază cu 20 g clorură de sodiu. Precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu 100 g soluţie NaCl 10% şi se usucă la 80°C, obţinîndu-se 12 g produs (conţine 9,9 g colorant III, $\eta = 95{,}2\%$; restul este NaCl).

3.2. O cantitate de 5,042 g produs III (conţine 4,16 g colorant III; 0,01 moli) se dispersează fin în 55 g (50 ml) clorbenzen, amestecul se încălzeşte cinci minute la reflux, apoi se distilă 10 ml clorbenzen din suspensia formată pentru îndepărtarea unor urme de apă. Amestecul se răceşte la 30°C, se adaugă 0,25 ml N, N-dimetilformamidă (catalizator) după care se picură în cinci minute 1,8 g (1,1 ml; 0,015 moli) $SOCl_2$. Masa se încălzeşte 1 h la 60°C şi 1h la 95°C, culoarea amestecului devenind violet-albăstruie.

Notă. Pentru controlul formării sulfoclorurii se iau 2—3 picături de amestec cu o pipetă şi se agită cu 5 ml soluţie NaOH 10%; faza apoasă trebuie să rămînă incoloră sau să fie doar foarte slab colorată în albastru.

În amestecul răcit la 20°C precipită sulfoclorura formată (V), care se poate izola prin filtrare.

3.3. Suspensia de sulfoclorură V în clorbenzen se încălzeşte la reflux, se distilă 5 ml clorbenzen pentru eliminarea excesului de clorură de tionil din amestec, se răceşte la 30—40°C şi se picură în cinci minute 2,04 g (2,5 ml) N, N-dimetil-1,3-diaminopropan. Masa se încălzeşte de la sine la 50°C şi devine albastră intens. Amestecul se încălzeşte pe o baie de apă la 70—75°C timp de 1,5 h, culoarea devenind albastră închisă.

Prin răcire la 20°C are loc precipitarea produsului de condensare VII, care se poate izola prin filtrare.

3.4. La suspensia produsului de condensare VII în clorbenzen, se adaugă la 30°C o cantitate de 1,89 g (1,42 ml; 0,015 moli) $(CH_3)_2SO_4$, apoi se ridică temperatura în 0,5 h la 70°C unde se menţine încă 1 h.

La răcire precipită produsul IX (metosulfat) împreună cu unele cantităţi de compus VII nealchilat; se filtrează amestecul, se spală precipitatul pe filtru cu 50 ml benzen şi se usucă (la aer). Produsul solid astfel obţinut se extrage de trei ori cu cîte 50 ml apă fierbinte (80°C), adăugîndu-se de fiecare dată şi cîte 5 ml acid acetic glacial.

Notă. Precipitatul rămas (compus VII nealchilat) se poate recircula la o nouă alchilare.

Soluţia apoasă a colorantului IX se încălzeşte 0,5 h la 80—90°C, apoi se răceşte la 30°C şi se tratează cu 15 g NaCl şi 2 g $ZnCl_2$; precipită colorantul cationic I, care se filtrează, se spală cu 50 g soluţie NaCl 10% şi se usucă la 40—50°C. Se obţine circa 4,6 g de produs (conţine 4 g colorant I, restul fiind NaCl).

3.5. Un amestec format din 10,1 g (0,025 moli) sare de sodiu a acidului bromaminic XI, 7,7 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ şi 0,16 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 130 ml apă se încălzeşte la 90—95°C pînă la dizolvare completă. În soluţia fierbinte astfel obţinută se introduc 5 g (0,03 moli) 4-toluensulfonamidă, după care masa se încălzeşte 4 h la 98—100°C; treptat, culoarea acesteia se modifică din roşiatică în bordo.

Notă. Transformarea acidului bromaminic în colorantul bordo XII se urmăreşte cromatografic pe hîrtie Whatman nr. 1, în sistem ascendent

folosind drept solvant apa, iar ca eluent acid formic 98 %; hîrtia se impregnează în prealabil cu 1-bromnaftalină soluție 10 % în etanol.

Final, cînd reacția este terminată, se răcește amestecul la 20°C și se filtrează produsul precipitat, care se spală pe filtru cu 400 ml soluție NaCl 5 %, se tasează și se usucă la 80°C. Se obțin 13,4 g produs (conține 11,4 g compus XII, $\eta = 92{,}3\,\%$; restul este NaCl).

3.6. Cele 13,4 g produs XII obținute anterior se dizolvă sub agitare în 125 g (68 ml) acid sulfuric 92 %, apoi soluția obținută se încălzește 1 h la 50°C, după care se răcește la 20°C și se toarnă peste 700 g gheață. Se filtrează precipitatul format, iar turta de pe filtru se ampartează cu 800 ml apă și se neutralizează cu soluție NaOH 32 % pînă la pH slab alcalin (= 7,5); concomitent se adaugă și clorură de sodiu pentru precipitarea sării de sodiu a acidului 1,4-diaminoantrachinon-2-sulfonic (XIII). Acesta se filtrează, se spală pe filtru cu 200 ml soluție NaCl 20 %, se tasează și se usucă la 80°C. Se obțin 9,3 g produs (conține 7,45 g compus XIII, $\eta = 95\,\%$; restul este NaCl).

3.7. O cantitate de 6,3 g din produsul obținut anterior (5,1 g compus XIII, 0,015 moli) se dizolvă în 63 g (60 ml) CH_3COOH, se adaugă 43,5 g (40 ml) anhidridă acetică și 1—2 picături de acid sulfuric concentrat (catalizator), apoi amestecul se încălzește la 100°C, timp de 15 minute; culoarea masei se transformă din violetă (inițial) în gălbuie (final). Soluția se concentrează prin încălzire la fierbere pînă la volumul de 50 ml, se diluează cu 30 ml apă, se fierbe zece minute (pentru hidroliza anhidridei acetice), se răcește la 20°C și se filtrează. Se usucă precipitatul la 80°C, obținîndu-se 9 g de produs (conține 5 g compus IV, $\eta = 83\,\%$; restul este NaCl).

3.8. Pornindu-se de la o cantitate de 7,2 g produs obținut anterior (conține 4,02 g compus IV; 0,01 moli) care se dispersează în 75 g (68 ml) clorbenzen și lucrînd în condiții asemănătoare cu cele descrise în rețetele 3.2, 3.3 și 3.4, se obțin final 4,2 g de produs (conține 3,6 g clorant II, restul fiind NaCl).

4. Analize

Coloranții cationici I și II obținuți au fost purificați prin dizolvare în metanol absolut, filtrare și precipitare cu eter în filtrat, apoi au fost supuși analizelor spectrală și tinctorială.

Spectrul de absorbție în ultraviolet și vizibil a fost înregistrat cu un spectrofotometru Pye Unicam SP 1800, determinările fiind efectuate din apă distilată; s-au calculat coeficienții de extincție ε_{max}. Maxime de absorbție λ_{max} și $\log \varepsilon_{max}$:

Compusul	I		II
λ_{max} [nm]	594,5	634,5	477
$\log \varepsilon_{max}$	4,11	4,12	3,31

Cei doi coloranți cationici sintetizați au fost utilizați la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice. Nuanțele vopsirilor au fost apreciate după C. I. Hue Chart [4]: *albastru 14* pentru colorantul I și *roz-gălbui 48* pentru

colorantul II. Produsele vopsesc fibrele melana cu afinităţi medii şi prezintă rezistenţe tinctoriale bune la lumină, tratamente umede şi frecare uscată.

Concluzii

Coloranţii cationici I şi II noi sintetizaţi se obţin relativ convenabil, din materii prime accesibile şi prin metode întîlnite în mod curent în tehnica obţinerii produselor de acest fel. Prin nuanţele vopsirilor şi rezistenţele acestora, compuşii lărgesc gama produselor utilizate la vopsirea fibrelor poliacrilonitrilice.

BIBLIOGRAFIE

[1] *F. Urseanu, L. Floru*, Rev. Chim., *26* (6), p. 453 (1975).
[2] *N. R. Ayyangar, N. V. Badami, B. D. Tilak*, J. Soc. Dyers and Colourists, 95 (1),p. 15 (1979).
[3] *H. Sanielevici, L. Floru*, Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 301, 310, 311.
[4] *C. I. Hue*, Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourists, Lowell Institute. Lowell. Massachusetts, U.S.A.

Syntheses of Cationic Dyes with Anthraquinone Structure

The work describes results of experimental research with the purpose of synthetizing two new cationic dyes, with anthraquinone structure. Spectral and tinctorial analysis of new obtained products are also presented,

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 541.135.2
531.756

VARIATION DE LA DENSITÉ DES SOLUTIONS DES ELECTROLYTES FORTS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

F. E. DANEŞ, SILVIA DANEŞ, VALERIA PETRESCU

On propose une méthode pour obtenir la densité, la molarité et la dilatabilité des solutions des électrolytes forts comme fonctions de la température, en partant des lois de Gucker et de Masson sur les dépendances isothermes expansibilité — molarité, respectivement volume apparent — molarité.

L'effet de la pression sur l'état des systèmes condensés soumis à la pression atmosphérique est négligeable, de sorte que les grandeurs d'état d'une solution à deux constituants dépendront de deux paramètres, par exemple, de la température et de la composition, définie par la fraction molaire x du soluté. La densité ρ sera ainsi $\rho = \rho\ (t, x)$.

On connait plusieurs relations [1—5] qui décrivent la dépendance isotherme $\rho(x)$ pour les solutions des électrolytes forts, mais aucune qui représente la dépendance isotone (c.a.d. : à composition constante) $\rho(T)$. Le but de ce travail-ci réside justement dans la détermination d'une telle dépendance.

Lois de la racine carrée

Les solutions habituelles — à soluté non ionisable — se conforment au modèle des „solutions regulières" du à Scatchard et par conséquent les grandeurs partielles ou apparentes du soluté sont des fonctions linéaires de la concentration [6]. Les mêmes grandeurs sont au contraire des fonctions linéaires de la racine carrée de la concentration, dans le cas des solutions des électrolytes entièrement dissociés [7]. Cette particularité, attribuée d'abord après Debye et Hückel aux conséquences de l'existence de l'atmosphère ionique, découle en fait des similitudes de la distribution spatiale des ions dans la solution et dans le cristal ionique [8].

Pour les grandeurs volumiques, on a constaté [9] que les écarts par rapport aux lois de la racine carrée sont étonnamment réduits (moins de 0,1% dans un domaine de concentrations allant de 0,1 M à la saturation) si on prend comme argument la concentration molaire c et comme

Ouvrage reçu a la rédaction le 31 Mars 1980

* Conf.; Lecteur; Lecteur, Chaire de Chimie Physique.

fonction — la grandeur apparente (et non la grandeur partielle) du soluté : $\Phi_y = K_{1y} + K_{2y} \cdot \sqrt{c}$, ou c représente la molarité et K_{1y}, K_{2y} ne dépendent pas de c et x est la fraction molaire du soluté :

$$c = x/V \tag{1}$$

V étant le volume molaire et Φ_y est défini par $\Phi_y = [Y - (1-x)\, Y_s]/x$, en notant par Y et Y_s les grandeurs molaires de la solution, respectivement du solvent pur. De telles lois sont celle de Masson [1] pour le volume :

$$\Phi_v = D + E\sqrt{c} \tag{2}$$

et celle de Gucker [10] pour l'expansibilité :

$$\Phi_e = A + B\sqrt{c} \tag{3}$$

où A, B, D, E dépendent seulement de t, tandis que Φ_v correspond à

$$\Phi = F + (V - F)/x \tag{4}$$

F étant le volume molaire du solvent) et Φ_e est l'expansibilité apparente :

$$\Phi_e = (\partial \Phi_v / \partial t)_x \tag{5}$$

Pour déterminer expérimentalement A, B, D, E à une température donnée, on utilise les mesures des densités (ρ solution, ρ_s solvent) et des dilatabilités (α solution, α_s solvent) :

$$\Phi_v = M/\rho_s + (1 - \rho/\rho_s)/c\,; \quad \Phi_s = (\alpha - \alpha_e)/c + \alpha_s \Phi_v.$$

Les lois de Masson et de Gucker ne permettent pas d'obtenir V, c, ρ ou α comme fonctions de t, même en connaissant les dépendances $A(t)$ et $B(t)$, puisque en (2) et (3) c dépend elle-même de la température.

Dans le paragraphe suivant on présentera un procédé original, propre à écarter cet inconvenient, qui part des valeurs D_r, E_r des coéfficients D, E à une température de référence t_r et des fonctions $A(t)$, $B(t)$, $F(t)$, ainsi que des masses molaires M_r (solvent) et M (soluté).

Équation différentielle volume molaire/température

En remplaçant x, t et v par les nouvelles variables, X, Z et U :

$$X = -1 + 1/x \tag{6}$$

$$Z = 1{,}5\,(t - t_r) \tag{7}$$

$$U = (V/x)^{1,5} \tag{8}$$

les relations (1—5) deviennent :

$$c = U^{-2/3} \tag{9}$$

$$\Phi_v = D + EU^{-1/3} \tag{10}$$

$$\Phi_c = A + BU^{-1/3} \tag{11}$$

$$\Phi_v = U^{2/3} - FX \tag{12}$$

$$\Phi_e = 1{,}5(\partial\Phi_v/\partial Z)_X \tag{13}$$

où $U = U(X, Z)$ tandis que A, B, D, E, F dépendent seulement de Z. Le résultat de la dérivation de (12),

$$(\partial\Phi_v/\partial Z)_X = (2/3)\ U^{-1/3}\cdot(\partial U/\partial Z)_X - X\cdot(\mathrm{d}F/\mathrm{d}Z),$$

introduit en (13), mène — par comparaison avec (11) — à l'équation différentielle cherchée

$$(\partial U/\partial Z)_X = B + GU^{1/3} \tag{14}$$

où G dépend de Z et de X

$$G = A + 1{,}5\ X\cdot(\mathrm{d}F/\mathrm{d}Z) \tag{15}$$

l'équation (14) devant ainsi être intégrée à composition constante. La condition limite sera ((7), (9) à t_r)

$$U = U_r,\ Z = 0 \tag{16}$$

$$U_r = c_r^{-1{,}5} \tag{17}$$

tandis que X sera obtenu en combinant (10, 12, 16) :

$$X = (1/c_r - D_r - E_r\cdot\sqrt{c_r})/F_n \tag{18}$$

où c_r et F_r sont les valeurs à $t = t_r$ de la molarité choisie et du volume molaire du solvent.

Puisque (14) n'est pas soluble par quadratures, il faudra décomposer U en série de pouvoirs entiers de Z, ou bien passer de différentielles aux différences finies (v.§ suivant). De $U(Z)$ on obtient ensuite c, ρ et α, aux relations (9),

$$\rho = c(M + M_s X) \tag{19}$$

$$\alpha = (\partial \ln U/\partial Z)_X \tag{20}$$

Exemple

Calculer c, ρ et α d'une solution aqueuse de NaCl 4M à 25°, pour chaque valeur t entière de 18 à 25°.

On y utilise comme unités fondamentales : kg, mol et L (notation pour 1 dm^3, tandis qu'un litre 1 l = 1,000027 dm^3 [11]).

Données initiales : $M_s = 0{,}0180152$ et $M = 0{,}0584428$ (des poids atomiques [12]) ; coefficients Masson de NaCl aq. à 25° [13] $D_r = 0{,}0264$ et $E_r = 0{,}0021529$; dépendence $\rho_s(t)$ du tableau 1 et coefficients Gucker à quatre températures différentes du tableau 2.

Tableau 1

Densité de l'eau [11]

t, °C	18	19	20	21	22	23	24	25
$10^6(\rho_s - 0{,}99)$, kg/L	8595	8405	8203	7992	7770	7538	7296	7044

Tableau 2

Coefficients Gucker [14] de la NaCl aq.

t, °C	0	25	50	75
10^6 A, L $(mol \cdot K)^{-1}$	260	93	40	−16
10^6 B, $(L/mol)^{1,5}K^{-1}$	−80	−21	−4	7

Solution : cf. à l'énoncé, $t_r = 25°$ et $c_r = 4$ mol/L. La relation (7)

$$Z = 1{,}5\,t - 37{,}5 \tag{21}$$

sert à transformer les valeurs t en Z, aux tableaux 1 et 2. Les valeurs ρ_s (tableau 1) sont transformées en valeurs du volume molaire du solvent par la relation $F = M_s/\rho_s = 0{,}0180152/\rho_s$ et ensuite, par analyse de régression, on cherche les coefficients f_k du polynôme $F = \sum_{k=0}^{k'} f_k Z^k$, ce qui mène- pour une déviation maxime 10^{-8} L/mol (égale à la précision des données tabulées) — à la cubique

$$F = 10^{-8}(1806861 + 310{,}7\,Z + 4{,}09\,Z^2 - 0{,}0036\,Z^3) \tag{22}$$

et après dérivation à

$$dF/dZ = 10^{-11}(310700 + 8180\,Z - 10{,}8\,Z^2) \tag{23}$$

Les coefficients Gucker du tableau 2 sont correlés par les cubiques :

$$A = 10^{-9}(93000 - 2410\,Z + 40{,}5\,Z^2 - 0{,}37\,Z^3) \tag{24}$$

$$B = 10^{-9}(-21000 + 850\,Z - 14{,}9\,Z^2 + 0{,}114\,Z^3) \tag{25}$$

(22) à $Z = 0$, (17) et (18) conduisent successivement à : $F_r = 0{,}018068611$, $U_r = 0{,}125$ et $X = 12{,}690187$, tandis que, avec A et (dF/dZ) de (23,24), on obtient de (15) :

$$G = 10^{-10}(1521426 - 8562{,}5\,Z + 384{,}97\,Z^2 - 3{,}698\,Z^3) \tag{26}$$

La température finale étant 18° (énoncé), on obtient pour un nombre N de pas

$$N = 7$$

un intervalle θ du Z : $\theta = 1{,}5\,(18-25)/\mathrm{N}$ ou

$$\theta = -1{,}5$$

L'équation à différences finies correspondant à (14) est

$$U_k = U_{k-1} + \theta u_k, \quad \forall k \in [1, \mathrm{N}], \text{ soit}$$

$$U_k = U_{k-1} - 1{,}5\, u_k, \quad \forall k \in [1,7] \tag{27}$$

et $U_0 = U_r$, où l'incrément u_k est

$$u_k = B_k + G_k \cdot U_{k-1}^{1/3} \tag{28}$$

Les valeurs de B_k et G_k sont prises au milieu de l'intervalle k :

$$B_k = B(Z = Z'_k)\,; \quad G_k = G(Z = Z'_k) \tag{29}$$

$$Z'_k = 0{,}75 - 1{,}5\, k \tag{30}$$

tandis que U_k vaut pour le fin de l'intervalle, donc pour

$$t_k = 25 - k \tag{31}$$

Pour chaque k en ordre croissant on obtient, avant de passer au k suivant : Z'_k(30), B_k(29 et 25), G_k(29 et 26), u_k(28) et U_k(27). Les résultats sont présentés au tableau 3.

Tableau 3

Calcul de U par différences finies

k	$-Z'_k$	$-10^{10}B_k$	$10^{10}G_k$	$10^8 u_k$	$10^8 U_k$
1	0,75	216484	1528952	5480	12491780
2	2,25	229969	1545341	5425	12483642
3	3,75	244160	1563574	5373	12475583
4	5,25	259081	1583727	5323	12467599
5	6,75	274754	1605875	5275	12459687
6	8,25	291203	1630092	5230	12451843
7	9,75	308451	1656453	5187	12444062

La relation (19) devient $\rho/c = 10^{-7}(584428 + 180152 - 12{,}690187)$, soit

$$\rho = 0{,}28705906\, c \tag{32}$$

Pour chaque $k \in [0,7]$ on obtient t (31), c (relation (9) à valeurs U_k du tableau 3) et ρ (32). Pour obtenir α, on cherche d'abord les coefficients H du polynôme ln $U(Z) = \sum_{k=0}^{k''} H_k^k$, ce qui mène, par analyse régressionnelle des paires (U_k, Z_k) du tableau 3, à

$$10^8 \ln U = -207944162 + 44059\, Z + 142,3 Z^2 + 1,363\, Z^3$$

et, après insertion de $Z = -1,5$ k en (20), à

$$10^8\, \alpha = 44059 - 426,9\, k + 9,2\, k^2 \qquad (33)$$

les valers ρ, c ejα ainsi obtenues étant présentées au tableau 4.

Tableau 4

Caractéristiques de la NaCl aq-4M a 25° — en fonction de la température

k	t, °C	$10^6(\rho - 1,1)$ Kg/L	$10^6(c-4)$ mol/	$10^7\,\alpha$ K^{-1}	α/α_8
7	18	51675	11978	4143	2,230
6	19	51195	10307	4176	2,126
5	20	50711	8623	4209	2,036
4	21	50225	6927	4245	1,954
3	22	49734	5217	4283	1,884
2	23	49239	3494	4321	1,819
1	24	48740	1755	4363	1,761
0	25	48236	0	4405	1,709

Le même tableau présente aussi le rapport des dilatabilités de la solution et de l'eau pure.

Discussion

1. *Densité et molarité*

Le nombre N_m des pas nécessaire pour obtenir une précision relative ε désirée dans le calcul de la molarité (ou de la densité) est à obtenir en fonction de l'écart total des températures, τ ; si ε' est l'erreur relative de Y et δ' — son erreur absolue, on aura $\varepsilon = 3\,\varepsilon'$, $\varepsilon' = \delta'/U$ et $\delta = N_m \delta$, où l'erreur absolue de U pour un pas, notée δ, sera :

$$\delta = (1/2)\,(\Delta/2)^2 \cdot H,$$

Δ représentant la longuer du pas en Z, c.à.d. $(1,5\tau/N_m)$, et H — le module de la seconde derivée, $H = |(\partial^2 U\ \partial Z^2)_X|$. En assamblant, on obtient

$$\varepsilon = 3H\tau^2/(8N_m U)$$

D'autre part, en dérivant en (14) : $(\partial^2 U/\partial Z^2)_X = \mathrm{d}B/\mathrm{d}Z + U^{1/3} \cdot \mathrm{d}G/\mathrm{d}Z + (G/3U^{-2/3}) \cdot (\partial U/\partial Z)_X$. Après insertion de $(\partial U/\partial Z)_X = B + GU^{1/3}$ on aura, en explicitant N_m et substituant $U = c^{-1,5}$:

$$N_m = |3(\mathrm{d}G/\mathrm{d}Z) + \sqrt{c} \cdot \mathrm{d}B/\mathrm{d}Z) + Gc(G + \sqrt{c} \cdot B)| \cdot c\tau^2/(8\varepsilon)$$

Pour l'exemple précédent, à $c = 4\ M, \tau = 7$ et $N = 7$, on peut calculer à 25° : $B = -21 \cdot 10^{-6}$, $G = 1499 \cdot 10^{-7}$, $dB/dZ = 85 \cdot 10^{-8}$ et $dG/dZ = -915 \cdot 10^{-9}$. Il s'ensuit $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-6}$. Pour une meilleure précision, ou pour des intervalles τ larges, il faut procéder par décomposition de U en série de pouvoirs entiers de Z. Ça sera notamment nécessaire pour des analyses densimétriques [15],(quand — à une précision de 1% dans la détermination des concentrations —l'erreur admisible de la densité est 0,002—0,1% pour les systèmes binaires et 0,00001—0,005% pour les systèmes ternaires. L'effet de ce genre d'erreurs est encore plus prononcé dans les analyses refractométriques [16].

2. *Dilatabilité. Vérification expérimentale*

On peut observer (tableau 4) que la dilatabilité de la solution change avec la température plus vite que la densité : entre 18 et 25° les variations relatives sont — 0,3% (densité) et + 6,3% (dilatabilité). D'autre part, l'augmentation de la dilatabilité est très différente pour la solution et pour l'eau pure : dans le même intervalle de température, α_s augmente de 40%, de manière que l'écart des dilatabilités α et α_s s'amenuise quand la température augmente.

Comme vérification expérimentale, on a choisi la dilatabilité d'une solution aqueuse de NaCl 4,012 M à 20°.

La valeur que les auteurs du travail présenté ont obtenu par pycnométrie de précision, notée α_{E1} et calculée à la relation

$$\alpha_{E1} = 0{,}5\,(\rho' - \rho'')/(\rho' + \rho'')$$

ou ρ' et ρ'' sont les densités à 19,5 et 20,5°, a été comparée avec une autre valeur expérimentale déduite indirectement des travaux de Mikulin [9], — qui trouve à 20° les coefficients Masson $D = 0{,}01582$ et $E = 0{,}002315$ — avec utilisation de la loi de Gucker &Owen [14]

$$\alpha_{E2} = \alpha_s(1 - Dc - Ec^{1,5}) + Ac + Bc^{1,5}$$

A et B étant trouvés par les relations (24, 25) et α_s — en partant des équations (22, 23) avec la relation $\alpha_s = F^{-1}(dF/dt)$; les valeurs A, B, α_s correspondentes sont : $11351 \cdot 10^{-8}$, $-2826 \cdot 10^{-8}$ et $20674 \cdot 10^{-8}$.

On obtient ainsi (en K^{-1})

$$10^6 \alpha_{E1} = 425 \pm 5$$

$$10^6 \alpha_{E2} = 420{,}7$$

Les valeurs expérimentales — propre et de Mikulin — concordent bien, tant entre elles qu'avec la valeur „théorique" du tableau 4, $\alpha = 420{,}9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Masson D. O.*, Phil. Mag. [7] *8*, 218 (1929).
2. *Guggenheim E. A., Stokes R. H.* „Equilibrium Properties of Aqueous Solutions of Single Strong Electrolytes", Pergamon, Oxford, 1969, p. 42—48.
3. *Dunn L.*, Trans. Faraday Soc., *64*, 1898 (1968).
4. *Redlich O.*, Chem. Rev., *64*, 22 (1964).
5. *Maksimova I. N.*, Zh. fiz. khim., *39*, 551 (1965).
6. *Hildebrand J., Prausnitz J. Scott, R.* „Regular and Related Solutions", Prentice Hall, Englewood Clifts, New Jersey, 1970.
7. *Mikulin G. I.*, en „Voprosy fizicheskoy khimii rastvorov electrolitov", réd. Mikulin G. I., Khimiya, Leningrad, 1968, p. 126—139.
8. *Harned H. S., Owen V. H.*, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3e éd., Reinhold, New York, 1958, p. 364—367.
9. *Mikulin G. I.*, op. cit. [7], p. 401—416.
10. *Gucker F. T. jr.*, J. Amer. Chem. Soc., *56*, 1017 (1934).
11. „Manualul inginerului chimist" 2 vol., réd. Nenitescu C. D. et Ioan V., Ed. tehnica, Bucureşti, 1952, p. 1074—1048.
12. Communication de IUPAC, Pure Appl. Chem., *51*, 405 (1979).
13. Op. cit. [8], p. 361.
14. Idem, p. 373.
15. *Ioffe B. V.* „Refraktometricheskie metody v khimii", 2e éd., Khimiya, Leningrad, 1974, p. 38—46.
16. *Kirichenko G. S. et al.*, Zavod. Labor., *34*, 846 (1968).

Variaţia cu temperatura a densităţii soluţiilor de electroliţi tari

Se propune o metodă de a obţine variaţia cu temperatura a densităţii, molarităţii şi dilatabilităţii soluţiilor de electroliţi tari, plecînd de la legile lui Masson şi lui Gucker privind dependenţele izoterme a expansibilităţii de molaritate, respectiv a volumului aparent de molaritate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 66.066.3: 546.73/: 74

SEPARAREA Ni ŞI Co PRIN REEXTRACŢIE SELECTIVĂ CU SOLUŢII AMONIACALE ÎN PREZENŢA APEI OXIGENATE DUPĂ EXTRACŢIA CU ACID DI-(2-ETILHEXIL) FOSFORIC (D2EHPH)

M. VLĂDULESCU, T. VELEA, CRISTINA REVENCU, I. CONSTANTINESCU *

Autorii au cercetat o metodă de reextracţie selectivă a Co şi separarea de Ni dintr-o fază organică conţinînd 25% D2EHPH în kerosen conţinînd Ni şi Co Ca soluţie de reextracţie se foloseşte sistemul NH_3+săruri de amoniu + H_2O_2 cînd Co^{2+} se oxidează la Co^{3+} formînd complexul stabil $Co(NH_3)_6^{3+}$ care trece preferenţial în faza apoasă. În acest mod se poate îndepărta Co aproape total. Selectivitatea soluţiei de reextracţie pentru Co creşte funcţie de natura sării de amoniu în ordinea: $(NH_4)_2SO_4 < NH_4Cl < (NH_4)_2CO_3$.

Separarea Ni şi Co din soluţii de sulfaţi cu pH < 7 este o problemă relativ dificilă. Dacă în soluţii amoniacale problema este rezolvată prin extracţia Ni(II) cu -hidroxioxime cum ar fi LIX 64 N şi SME 529 [1—3] cînd Co(III) nu este extras, în soluţii slab acide şi neutre separarea prin extracţie este mult mai complicată.

O altă posibilitate de separare o constituie extracţia selectivă a $CoCl_4^{2-}$ cu amine din soluţii puternic acide [4]. Dezavantajul acestei metode este acela că soluţiile de cloruri trebuie trecute în forma sulfat pentru electrodepunerea Ni şi Co.

Soluţiile cu $NiSo_4$ şi $CoSO_4$ rezultă prin atacul cu acid sulfuric sub presiune a minereurilor oxidice de Ni. Aceste soluţii conţin 2—3 g/l Ni^{2+} şi 0,2—0,3 g/l Co^{2+} avînd pH = 2—3 ·Ni^{2+} şi Co^{2+} pot fi extraşi din aceste soluţii cu acizi carboxilici, naftenici [5, 6] sau acid di-(2 etilhexil) fosforic [7, 10] aceştia fiind agenţi de extracţie de folosinţă industrială. Acizii carboxilici şi acizii naftenici extrag simultan Ni şi Co la pH 4,5—5,5 [5, 6]. Lipsa de selectivitate se datoreşte formării unor săruri mixte de tip $NiCoR_4 \cdot 4HR$ unde HR = acid carboxilic [8]. Acidul di-(2 etilhexil) fosforic manifestă o oarecare selectivitate, mult influenţată de altfel de natura diluentului şi de pH. Separarea Ni de Co prin extracţie cu D2EHPH este de aceea foarte laborioasă necesitînd un număr mare de unităţi de contact şi un control foarte riguros al pH-ului şi concentraţiilor [7].

Manuscris predat redacţiei la data de 7 noiembrie 1980.
* Ing.; Ing.; Ing.; I.A.M.N. — Bucureşti.; Prof. dr. ing. Catedra Chimie anorganică.

În lucrarea de faţă Ni şi Co au fost extraşi cu D2EHPH în kerosen, separarea acestora făcîndu-se prin reextracţie cu soluţii amoniacale de săruri de amoniu în prezenţa apei oxigenate ca oxidant. În acest mod poate fi reextras selectiv Co ceea ce este un avantaj deoarece raportul Ni/Co este în jur de 5—10 şi Ni rămînînd în faza organică poate fi reextras ca $NiSO_4$ şi utilizat la electroliză.

Lucrări experimentale

S-au utilizat soluţii sulfurice de $NiSO_4 + CoSO_4$ din care Ni^{2+} şi Co^{2+} au fost extraşi cu D2EHPH la pH controlat în prezenţa $Mg(OH)_2$. Faza organică folosită a fost un amestec de 25% D2EHPH în kerosen. Faza organică astfel obţinută a fost contactată timp de 2 minute cu soluţii amoniacale de $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ sau $(NH_4)Cl$ în prezenţa apei oxigenate la 20°C. Utilizarea unor timpi de contact mai lungi de 2 minute determină apariţia emulsiilor stabile.

S-a urmărit influenţa diferiţilor componenţi ai fazei apoase asupra randamentului de reextracţie, RE% al Ni şi Co.

Rezultate obţinute

În prezenţa apei oxigenate randamentul de reextracţie RE% a Ni scade cu creşterea concentraţiei H_2O_2 în timp ce randamentul de reextracţie al Co creşte (fig. 1).

Randamentul de reextracţie al Ni şi Co creşte cu creşterea concentraţiei iniţiale $(NH_4)_2CO_3$ în cazul Co atingînd un maxim între 0,4—0,6 mol/l $(NH_4)_2CO_3$ (fig. 2).

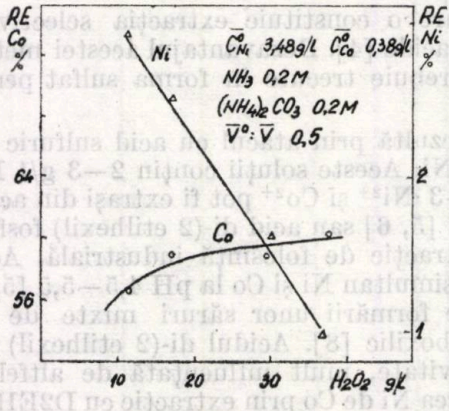


Fig. 1

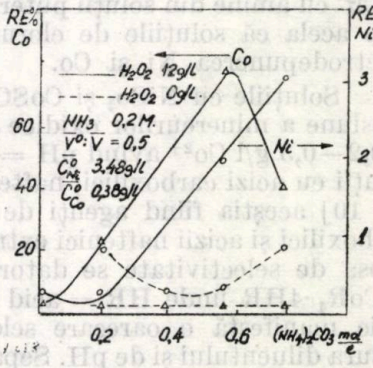


Fig. 2

În patru trepte de contact simplu, Co poate fi total eliminat dar un număr prea mare de trepte de contact determină şi o trecere apreciabilă a Ni în faza apoasă (fig. 3).

Eficiența de reextracție a Co crește mult mai puternic decît eficiența de reextracție a Ni odată cu creșterea raportului organic apos inițial (fig. 4).

Reextracția Ni și Co cu soluții amoniacale este însoțită de o creștere a volumului fazei organice $\Delta V\%$ față de valoarea inițială (fig. 5).

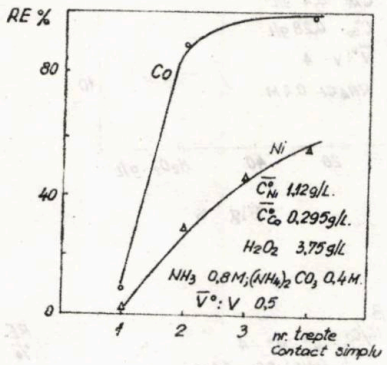


Fig. 3

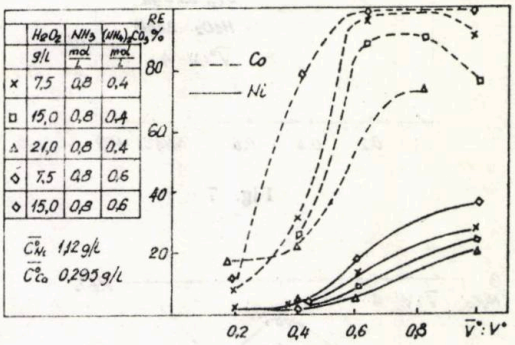


Fig. 4

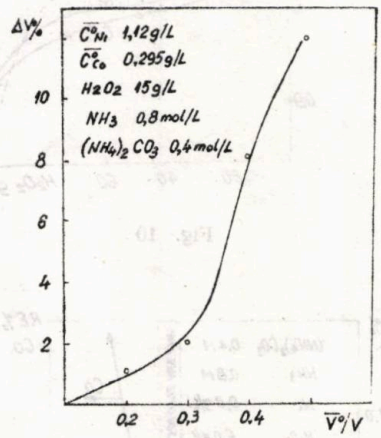


Fig .5

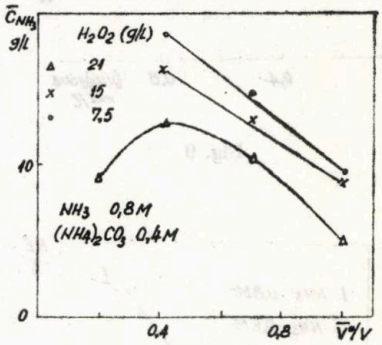


Fig. 6

Creșterea volumului fazei organice are loc cu o trecere importantă a ionului amoniu în faza organică (fig. 6).

Înlocuirea carbonatului de amoniu cu clorură de amoniu micșorează sensibil selectivitatea reextracției, influența adaosului de apă oxigenată fiind slabă (fig. 7 și fig. 8).

În cazul utilizării unei soluții de sulfat de amoniu pentru reextracția Ni și Co se constată o selectivitate crescută pentru reextracția Ni și numai adaosul de H_2O_2 determină o scădere slabă a coeficientului de separare $\beta Ni/Co$ sub valoarea 1 (fig. 9 și fig. 10).

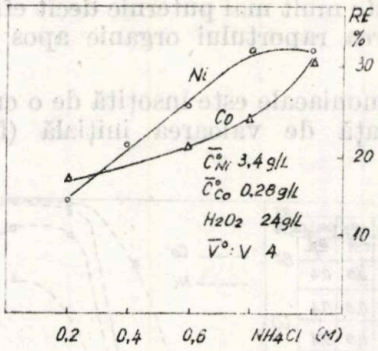


Fig. 7

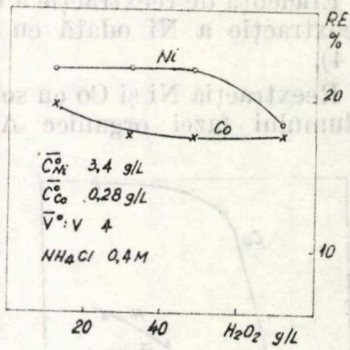


Fig. 8

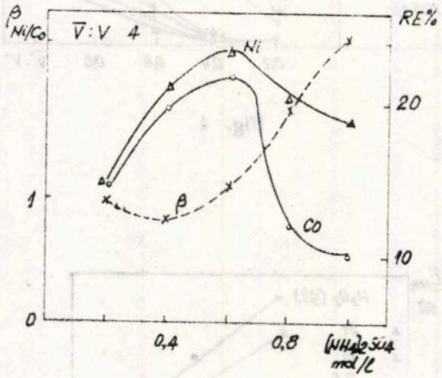


Fig. 9

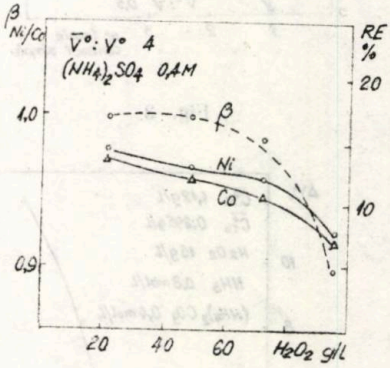


Fig. 10

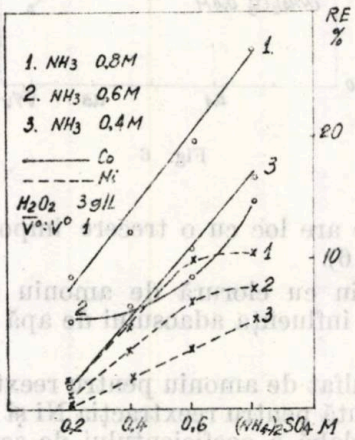


Fig.11

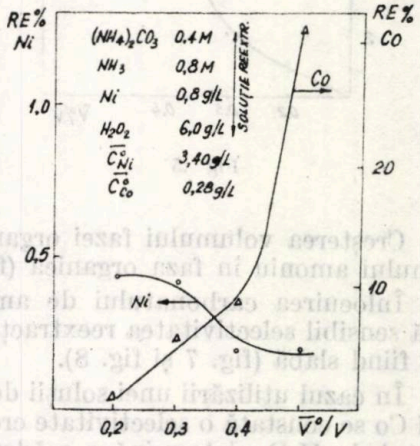


Fig. 12

Adăugarea de NH_3 în soluţia de $(NH_4)_2SO_4$ determină o oarecare creştere a eficienţei de reextracţie a Co în raport cu Ni (fig. 11).

Pentru realizarea unei separări a Ni de Co se poate folosi ca soluţie de rextracţie a unei soluţii de $[Ni(NH_3)_4]CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + NH_3$ care are drept scop micşorarea cantităţii de Ni trecută în faza apoasă fără a modifica randamentul de reextracţie a Co (fig. 12).

Interpretarea rezultatelor

Separarea Ni de Co prin reextracţie cu soluţii amoniacale în prezenţa unui oxidant se bazează pe oxidarea Co^{2+} la Co^{3+}. În principiu mecanismul de reextracţie presupune reacţia de schimb :

$$\overline{Co(XHX)_2} + {}_2HN_4OH = Co(OH)_2 + \overline{{}_2NH_4X} + \overline{(HX)_2} \qquad (1)$$

unde $(HX)_2$ este D2EHPH dimerizat în faza organică urmată de oxidarea Co(II) la Co(III), reacţia :

$$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + HO^- \qquad (2)$$

avînd potenţialul redox $\varepsilon = 0{,}2$ v [9]

În continuare are loc formarea complexului amoniacal al Co(III) şi transferul acestuia în faza apoasă :

$$Co(OH)_3 + {}_3HH_3 = [Co(NH_3)]^{6+} + {}_3HO^- \qquad (3)$$

Oxidarea Co^{2+} la Co^{3+} în mediu acid este mai dificilă, reacţia :

$$Co^{2+} = Co^{3+} + e^- \qquad (4)$$

avînd potenţialul redox $\varepsilon = 1{,}84$ v, în timp ce potenţialul redox pentru descompunerea apei oxigenate este $\varepsilon = 0{,}87$ v pentru reacţia :

$${}_2HO^- = H_2O_2 - 2e^- \qquad (5)$$

Complexul amoniacal al Co^{3+} este deosebit de stabil constanta de echilibru a reacţiei :

$$Co^{3+} + {}_3NH_3 = Co(NH_3)_6^{3+} \qquad (6)$$

fiind $K = 3{,}21 \cdot 10^{23}$ faţă de $3{,}42 \cdot 10^3$ pentru complexul $[Co(NH_3)_3]^{+2}$ sau $5{,}38 \cdot 10^3$ pentru complexul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Spre deosebire de Co^{2+}, Ni^{2+} este mai greu oxidabil, potențialul redox al reacției:

$$NiO_2 + {}_2H_2O_2 + 2e^- = Ni(OH)_2 + 2HO^- \quad (7)$$

fiind $\varepsilon = 0{,}49$.

Fenomenul de reextracție cu soluții amoniacale este însoțit de transferul masiv al ionului NH_4^+ în faza organică [5] împreună cu coextracția puternică a apei. Odată cu apa, pe lîngă cantitatea stoechiometrică de NH_3^+ corespunzătoare reacției cu D2EHPH, se extrage și o cantitate suplimentară de NH_3 și $(NH_4)_2CO_3$ ca atare. Cu cît această cantitate este mai mare, cu atît și creșterea relativă a fazei organice este mai însemnată (tabelul 1).

Tabelul 1

Extracția suplimentară a NH_4 și variația relativă a volumului fazei organice la contactarea D2EHPH cu soluții amoniacale

Nr. crt.	D2EHPH	$\overline{C_{NH_4}}$	$\overline{C_{NH_4}}$ suplim.	V
	mol/l	mol/l	mol/l	%
1.	0,683	0,764	0,004	0
2.	0,662	0,704	0,042	11,4
3.	0,594	0,721	0,127	14
4.	0,6 5	0,950	0,335	20
5.	0,6 5	1,1 5	0,500	20

În concluzie, separarea selectivă a Co de Ni prin reextracție selectivă cu soluții amoniacale în prezența H_2O_2 implică oxidarea Co^{2+} la Co^{3+} în faza organică, urmată de formarea complexului $Co(NH_3)_6^{3+}$ mai stabil decît complexul $Ni(NH_3)_6^{2+}$.

Dacă se folosește o soluție amoniacală în absența oxidantului atunci Ni trece în faza apoasă înaintea Co, constanta de formare a complexului amoniacal al Ni^{2+} fiind mai mare decît a Co^{2+} (fig. 7).

Oricum eficiența separării Ni și Co este mult atenuată în soluții de $(NH_4)_2SO_4$ și $(NH_4)Cl$ chiar în prezența oxidantului. Pentru reextracția selectivă a Co ordinea creșterii eficienței de extracție este: $(NH_4)_2CO_3 > > NH_4Cl > (NH_4)_2SO_4$.

Concluzii

Metoda reextracţiei selective cu soluţii de $NH_3 + (NH_4)_2CO_3$ în prezenţa H_2O_2 poate fi utilizată pentru separarea acestor elemente, Co^{2+} se oxidează la Co^{3+} şi trece în faza apoasă în timp ce Ni^{2+} rămîne în faza organică. Etapele procesului de separare sînt următoarele:

a. Extracţia Ni^{2+} şi Co^{2+} din soluţii de sulfat cu D2EHPH.

b. Reextracţia selectivă a Co^{2+} cu soluţie de $NH_3 + (NH_4)_2CO_3H_2O_2$. În această etapă trece şi ceva Ni^{2+} în faza apoasă $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se poate separa fie prin precipitare selectivă cu $(NH_4)_2S$ sau NiS fie prin reţinere pe un cationit carboxilic [10]. Soluţiei de reextracţie i se corectează concentraţia în NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ şi H_2O_2 şi se reintroduce în sistem.

c. Spălarea fazei organice cu H_2SO_4 diluat pentru îndepărtarea NH_3.

d. Reextracţia Ni din faza organică cu electrolit acid epuizat şi obţinerea $NiSO_4$ pentru electroliză.

Simboluri şi notaţii

— simboluri cu bară superioară : $\overline{\overline{HX}}$, $\overline{V}$, $\overline{C}$, specii şi mărimi referitoare la faza organică.

— C°, concentraţia iniţială; $\overline{V}^\circ$, volumul iniţial.

— V, $\overline{V}$, volumul fazei apoase şi respectiv volumul fazei organice.

— β, coeficient de separare.

— $RE\% = \dfrac{\text{Cantitatea de metal în faza apoasă}}{\text{Cantitatea totală de metal în faza org.}} \times 100 =$ eficienţă de reextracţie.

— $\overline{V}\% = \dfrac{\overline{V} - \overline{V}^0}{\overline{V}} \cdot 100$, creşterea relativă a fazei organice după extracţie.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Merigold, C. R.; Sudderth R. B.* Gidrometallurgi , Ed. Laskorin, B.N., Moskva, Metalugia 1978, pag. 351.

[2] * * * Eng. Min J,, 1972, ian,, pag. 94.

[3] * * * Technical Bull, Shell Chemicals, INT: 77: M2 Dix (Chalmont Press) Ltd.London.

[4] *Flett D. S,* Ingineursblad, 1972, *41,* (5—16), 424.

[5] *Fletcher, A. W.; Flett D. S,,* Slov, Extn. Chem. Met. Proc,, 19 5, nt. Conf. Spons, U.K.A.E.A., Mac Millan, London, 1965, 359.

[6] *Velea, T.; Vlădulescu, M.; Revencu, C.; Frăţilă, C.,* Simpozion I.C.P.M.M.N. Baia Mare, 0—11 iunie 1980, c 11, 3.

[7] *Flett, D. S.; West D, W,,* The GDMB/IMM Complex Metallurgy 20—22 sept. 1978, International Sympozium, Bad Harzburg, F.R. Germany, pag. 49—56.

[8] *Nakasuko, W. H. T.; Tanaka, M.,* Chem. Lett,, 1973, *6,* pag. 553.

[9] *Onciu, L,,* Chimie Fizică — Electrochimie, EDP — Bucureşti, 1974, pag. 174.

[10] *Herbert, I. C.; Castle, J. F,,* Mining Annual Review, pub. Mining J., London, june 1979, pag. 273.

La séparation du Ni et Co par réextraction sélective avec des solutions d'ammoniaque en présence d'eau oxigéné d'après extraction avec acid di-(2-etilhexil') phosporique

Les auteurs ont cherché une méthode de réextraction sélective du Co et séparer de Ni d'une phase organique contenant 25% D2EHPH en Kerosen contenant Ni et Co. Comme solution réextractive on emploie le système NH_3 + sels d'ammonium+H_2O_2 quand CO^{2+}s'oxide au CO^{3+} en formant un complexe stable $CO(NH_3)^{3+}$ qui passe en mode préférential en phase aqueuse. Dans ce mode on peut éloigner Co presque en totalité. La sélectivité de la solution de réextraction pour Co croît la fonction de la nature du sel d'ammonium dans l'ordre suivante: $(NH_4)_2SO_4 < NH_4Cl < (NH_4)_2Co_3$.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 547.497.1
661.856'848'874 : 547.497.1

COMBINAŢII COMPLEXE CU DERIVAŢI AI TIOSEMICARBAZIDEI

MARIA NEGOIU, IOANA SARAMET*

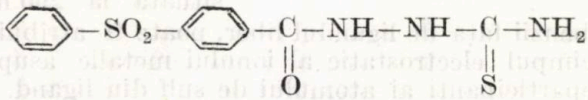
În lucrare se prezintă noi combinaţii complexe ale cuprului, cadmiului şi nichelului cu derivaţi ai tiosemicarbazidei. Combinaţiile au fost caracterizate prin analiză chimcă elementară, spectre electronice, spectre de vibraţie şi RES.

Tiosemicarbazida şi derivaţii săi, liganzi ce conţin sulf şi azot, atomi cu proprietăţi donoare, au format obiectul a numerose cercetări în chimia coordinativă. Interesul pentru prepararea acestui tip de substanţe a fost stimulat în primul rînd de acţiunea lor antituberculoasă şi antivirotică [1—3].

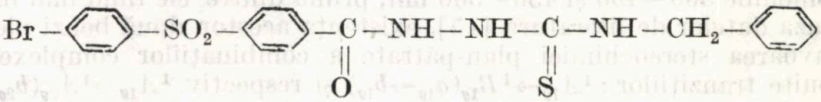
Proprietăţile de ligand ale tiosemicarbazidei sînt semnalate pentru prima dată în 1934 [4, 5]. Aceste studii au fost reluate şi completate de o serie de cercetători în scopul aprofundării şi elucidării unor aspecte de structură şi legătură chimică în strînsă corelaţie cu posibilităţile de aplicabilitate a acestora [6—11].

Ulterior, alţi cercetători [12—14] au arătat că activitatea tuberculostatică a liganzilor s-ar datora în vivo, acţiunii lor chelatizante, fixînd ionii metalici, componenţi ai unor enzime, blocînd astfel rolul lor în metabolismul bacilului Koch.

Pornind de la aceste considerente în prezenta lucrare s-a urmărit obţinerea unor combinaţii complexe ale Cu (II), Cd (II) şi Ni (II) folosind ca liganzi următorii derivaţi ai tiosemicarbazidei, necunoscuţi în literatură :

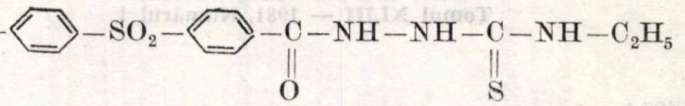


N_1-(p-fenilsulfonil)-benzoil-tiosemicarbazidă = L_1

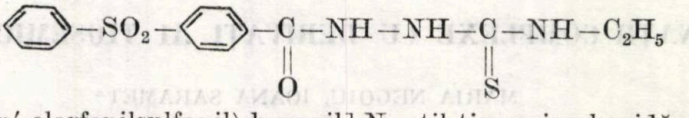


N_1-[p-(p'-bromfenilsulfonil)-benzoil]—N_4—benzil-
— tiosemicarbazidă = L_2

Manuscris predat redacţiei la data de 24 iunie 1980
* Şef lucr. dr. Catedra de Chimie Anorganică ; Asist. Facultatea de Farmacie.



N_1-[p-(p'-bromfenilsulfonil),-benzoil]—N_4-etil-tiosemicarbazidă = L_3



N_1-[p-(p'-clorfenilsulfonil)-benzoil] N_4-etil-tiosemicarbazidă = L_4

Rezultate şi discuţii

În scopul stabilirii structurii noilor combinaţii sintetizate, pe lîngă analiza chimică s-a recurs la studiul spectrelor în UV, vizibil şi IR atît pentru liganzi cît şi pentru compuşi. De asemenea, pentru compuşii Cu (II) s-au înregistrat spectrele RES.

Din analiza spectrelor de reflexie în UV şi vizibil se constată că în cazul liganzilor preparaţi apare o singură bandă la 260—270 nm care este o „bandă proprie ligandului" de tip $n \rightarrow \pi^*$ fiind datorată tranziţiei electronilor neparticipanţi de la atomul de sulf (fig. 1 curba I).

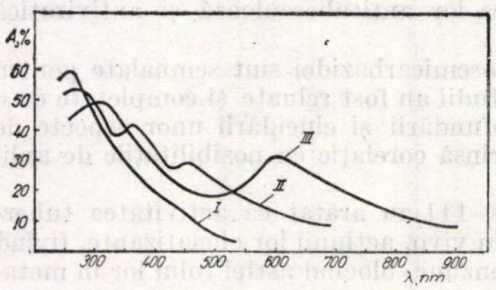


Fig. 1. Spectrele electronice de reflexie ale combinaţiilor :
I. $C_{21}H_{18}S_2O_3N_3Br(L_2)$
II. $C_{21}H_{16}S_2O_3N_3BrNi \cdot H_2O$
III. $C_{42}H_{34}S_4O_6N_6Br_2Cu \cdot 2H_2O$

Combinaţiile complexe ale Cd (II) cu liganzii respectivi nu prezintă benzi de absorbţie în domeniul vizibil, ceea ce în conformitate cu teoria cîmpului cristalin dovedeşte prezenţa în aceste combinaţii a ionului Cd^{2+}, cu configuraţia d^{10}. Totuşi, în domeniul ultraviolet, se regăseşte banda proprie ligandului situată la 290 nm. Deplasarea batocromă, a benzii faţă de ligandul liber, poate fi atribuită perturbării produse de cîmpul electrostatic al ionului metalic asupra tranziţiilor electronilor neparticipanţi ai atomului de sulf din ligand.

În cazul combinaţiilor complexe ale Ni (II) (fig. 1, curba II), din analiza spectrelor, se observă prezenţa a două benzi de absorbţie situate în domeniile 360—400 şi 450—500 nm, prima dintre ele fiind mai intensă. Pe baza datelor de literatură [15], existenţa acestor două benzi pledează în favoarea stereochimiei plan-pătrate a combinaţiilor complexe, fiind atribuite tranziţiilor : $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}(a_{1g} \rightarrow b_{1g})$ şi respectiv $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}(b_{2g} \rightarrow b_{1g})$. Se regăseşte, deasemenea, banda proprie ligandului. Complecşii plan-pătratici ai nichelului pot fi uşor diferenţiaţi de cei octaedrici şi tetraedrici deoarece nu prezintă tranziţii electronice sub 10 000 cm^{-1}.

Pentru combinaţiile complexe ale Cu (II) analiza spectrelor de reflexie (fig. 1, curba III) pledează în favoarea unei simetrii octaedrice puţin distorsionate. Astfel, pe lîngă banda ligandului din UV, apare în vizibil

o bandă mai largă în jur de 600 nm, care adesea poate fi rezolvată în trei componente atribuite tranzițiilor de la d_{xy}, d_{z^2} și d_{xz}, d_{yz} pe orbitala σ de antilegătură [16].

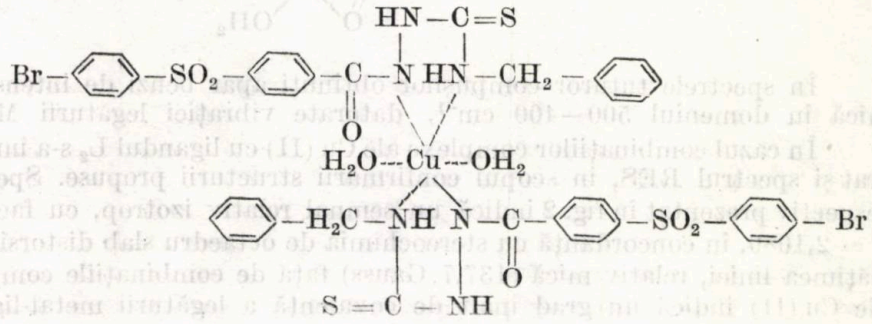
Interpretarea spectrelor în IR prezintă unele dificultăți datorită faptului că moleculele respective sînt mari și au diferite grupări ale căror frecvențe se influențează sau se suprapun, motiv pentru care s-au urmărit, în special, schimbările survenite în urma complexării.

În cazul combinațiilor complexe ale cuprului, din studiul comparativ al spectrelor IR cu spectrul ligandului L_2, se constată că în timp ce la ligand apare o bandă intensă în jur de 1650 cm^{-1} corespunzătoare vibrației grupării amidice —CO—NH—, la combinația complexă respectivă apare o bandă la 1680 cm^{-1}, mult mai slabă ca intensitate, corespunzătoare grupării C = 0.

În jur de 3200 cm^{-1} apare o bandă atît în ligand cît și în combinația complexă, cu deosebirea că este mult mai intensă în ligand față de complex. Banda respectivă este atribuită vibrației de valență a grupării —NH—. Scăderea în intensitate a benzii poate fi pusă pe seama faptului că gruparea imină este implicată în formarea unei legături între ligand și atomul central. În regiunea 1200—1050 cm^{-1}, caracteristică absorbției grupării C=S, nu apare nici o modificare, ceea ce pledează în favoarea faptului că atomul de sulf nu a fost implicat în complexare. Absența unei benzi în regiunea 2600—2500 cm^{-1}, domeniu indicat pentru apariția frecvenței SH, arată că în stare solidă, aceste substanțe nu există în formă tiolică.

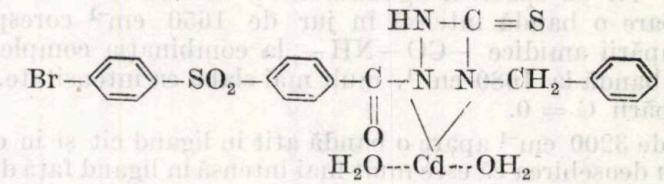
Avînd în vedere aceste rezultate precum și cele ale analizei chimice care arată că raportul de combinare Cu : L_2 este 1 : 2 (tab. 2), se poate afirma că atomul de cupru se leagă prin cîte o covalență de atomii de azot din poziția 1 și prin cîte o legătură coordinativă la atomii de azot din poziția 4, cu formarea unor cicluri de 5 atomi. Această concluzie este susținută și de faptul că atomul de oxigen fiind mai electronegativ decît cel de sulf, sistemul de conjugare din restul amidic este mai puternic decît cel tioureic și ca urmare atomul de hidrogen de la azotul din poziția 1 este mai mobil decît atomul de hidrogen de la azotul din poziția 4.

În literatura de specialitate [17] se prevede că astfel de legături sînt coplanare. Din cauza acestei coplanarități, orbitalele atomului central perpendiculare pe planul respectiv pot accepta electronii oferiți de atomii de oxigen de la două molecule de apă, situate de o parte și de alta a planului. În felul acesta se realizează cifra de coordinație 6 caracteristică Cu (II) :



Moleculele de apă coordinate au fost determinate prin deshidratare la 100—115°C.

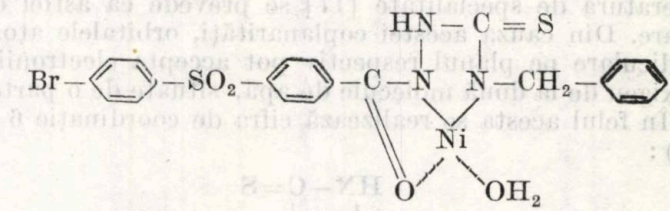
Din studiul spectrelor IR pentru compușii Cd (II) cu același ligand se constată că în cazul acestor compuși apare atît banda de la 1660 cm^{-1} caracteristică grupării amidice —CO—NH—, cît și cea de la 3200 cm^{-1} caracteristică grupării >NH, însă mult diminuate ca intensitate. Ținînd seama de aceste date precum și de analiza chimică din care rezultă raportul de combinare Cd : L_2 = 1 : 1, se propune formularea :



În felul acesta este asigurat ciclul stabil de 5 atomi și în același timp cifra de coordinație 4 caracteristică pentru Cd (II).

Structura combinațiilor complexe ale nichelului stabilită pe baza analizelor chimice, spectrelor de reflexie în UV și vizibil, a fost verificată, de asemenea, prin analiza spectrală în IR, comparîndu-se spectrele liganzilor cu cele ale combinațiilor complexe respective. Astfel, intensitatea benzii de la 3200 cm^{-1} scade foarte mult în raport cu cea din ligand, ceea ce arată că gruparea >NH este afectată ca urmare a înlocuirii hidrogenului.

În regiunea 1200—1050 cm^{-1}, nu apar schimbări fapt care confirmă presupunerea că atomul de nichel nu se leagă prin sulf. În schimb, se observă unele modificări slabe în intensitatea benzii de la 1680 cm^{-1}. corespunzătoare vibrației de valență a legăturii >C = 0 amidice, comparativ cu intensitatea benzii din ligandul liber. Acest fapt pledează pentru presupunerea că atomul de nichel se leagă coordinativ cu atomul de oxigen din această grupare :



În spectrele tuturor compușilor obținuți apar benzi de intensitate mică în domeniul 500—400 cm^{-1}, datorate vibrației legăturii M—N.

În cazul combinațiilor complexe ale Cu (II) cu ligandul L_2 s-a înregistrat și spectrul RES, în scopul confirmării structurii propuse. Spectrul respectiv prezentat în fig. 2 indică un semnal relativ izotrop, cu factorul g = 2,1089, în concordanță cu stereochimia de octaedru slab distorsionat. Lățimea liniei, relativ mică (137,7 Gauss) față de combinațiile complexe ale Cu (II) indică un grad înalt de covalență a legăturii metal-ligand.

Partea experimentală

Liganzii folosiți au fost obținuți după următoarele metode:

Sinteza N_1-(p-fenilsulfonil)-benzoil-tiosemicarbazidei $C_{14}H_{13}S_2O_3N_3$ (L_1). Amestecul obținut prin combinarea a 4,14 g hidrazidă a acidului difenilsulfonil-4-carboxilic cu 1,11 g sulfocianură de amoniu în prezența a 15 ml acid clorhidric, a fost încălzit o jumătate de oră, după care a fost introdus în 200 ml apă. Produsul obținut s-a filtrat și spălat cu apă. Au rezultat 4,47 g, cu p.t. = 148°C. Recristalizarea s-a făcut folosind un amestec de DMF-apă. Randamentul de obținere 89,04%.

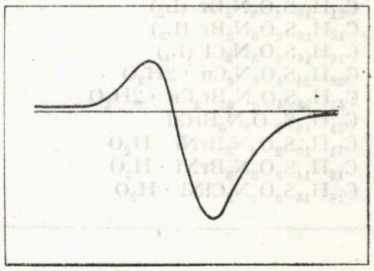


Fig. 2. Spectrul RES al compusului $C_{42}H_{34}S_4O_6N_6Br_2Cu \cdot 2H_2O$

Sinteza N_1—p—(p'—bromfenilsulfonil)—benzoil—N_4—benzil — tiosemicarbazidei $C_{21}H_{18}S_2O_3N_3Br$(L_2). S-a obținut prin amestecarea a 1,78 g hidrazidă a acidului 4-brom-difenilsulfonil-4-carboxilic cu 0,75 g izotiocianat de benzil în 25 ml alcool etilic absolut. După refluxare o jumătate de oră amestecul se răcește, filtrează și recristalizează din DMF-apă. S-a obținut 2,11 g ligand cu p.t. = 205°C, randamentul reacției fiind 83,7%.

Sinteza N_1-p-(p'-bromfenilsulfonil)-benzoil-N_4-etil-tiosemicarbazidei $C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Br$ (L_3). Prin refluxare timp de 25 minute a 3,55 g hidrazidă a acidului 4-Br-difenilsulfonil-4-carboxilic cu 0,87 g izotiocianat de etil, în 100 ml alcool etilic absolut s-a obținut ligandul respectiv. După răcire și filtrare produsul a fost recristalizat din DMF-apă. Au reazulat 3,15 g cu p.t. = 260°C. Randamentul procesului de sinteză a acestui ligand este 75,72%.

Sinteza N_1-p-(p'-clorfenilsulfonil)-benzoil-N_4-etil-tiosemicarbazidei $C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Cl$ (L_4). Prin combinarea a 3,1 g hidrazidă a acidului 4-Cl-difenilsulfonil-4-carboxilic cu 0,87 g izotiocianat de etil, în 100 ml alcool etilic absolut, s-a obținut ligandul L_4. Amesecul inițial a fost refluxat 25 minute, răcit, filtrat și recristalizat din DMF-apă. Au rezultat 2,96 g ligand, cu p.t. = 253°C, procesul avînd un randament de 71,17%.

Combinațiile complexe respective au fost obținute prin amestecarea unor cantități stoechiometrice din cei doi reactanți. Ca mediu de reacție s-a folosit acetona sau DMF, reacția avînd loc la rece. Cîteva din caracteristicile compușilor sintetizați sînt prezentate în tabelul 1.

Datele analizei elementare de carbon și hidrogen, atît pentru liganzii preparați cît și pentru combinațiile complexe, sînt prezentate în tabelul 2.

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR—10 în pastilă de KBr.

Spectrele electronice de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru tip VSU-1, Carl Zeiss-Jena, utilizînd ca material de referință oxidul de magneziu. Spectrele de rezonanță electronică de spin au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru ATR-5 tip IFA-București, funcționînd în banda X (9060 MHz), cu modulația cîmpului magnetic 100 KHz. Înregistrarea s-a făcut la temperatura camerei cu etalon Mn^{2+}.

Tabelul 1

Liganzii și combinațiile complexe sintetizate

Compuși	Culoare	p.t. °C	Randament %
$C_{14}H_{13}S_2O_3N_3$ (L_1)	alb	148	89,04
$C_{21}H_{18}S_2O_3N_3Br$ (L_2)	alb	205	83,73
$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Br$ (L_3)	alb	260	75,72
$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Cl$ (L_4)	alb	253	72,17
$C_{28}H_{24}S_4O_6N_6Cu \cdot 2H_2O$	verde	197	87,32
$C_{42}H_{34}S_4O_6N_6Br_2Cu \cdot 2H_2O$	verde	153	86,47
$C_{21}H_{16}S_2O_3N_3BrCd$	alb	212	88,82
$C_{21}H_{16}S_2O_3N_3BrNi \cdot H_2O$	violet	350	84,26
$C_{16}H_{14}S_2O_3N_3BrNi \cdot H_2O$	violet	300	78,52
$C_{16}H_{14}S_2O_3N_3ClNi \cdot H_2O$	violet	300	76,58

Tabelul 2

Date analitice

Formula moleculară	C%		H%	
	teoretic	experim.	teoretic	experim.
$C_{14}H_{13}S_2O_3N_3$	50,16	50,13	4,20	3,90
$C_{21}H_{18}S_2O_3N_3Br$	51,02	50,00	3,61	3,59
$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Br$	44,32	43,44	3,84	3,64
$C_{16}H_{16}S_2O_3N_3Cl$	49,11	48,29	3,98	4,05
$C_{28}H_{24}S_4O_6N_6Cu \cdot 2H_2O$	43,76	43,02	3,64	3,92
$C_{42}H_{34}S_4O_6N_6Br_2Cu \cdot 2H_2O$	45,59	44,20	3,43	3,73
$C_{21}H_{16}S_2O_3N_3BrCd$	41,01	40,28	2,60	2,90
$C_{21}H_{16}S_2O_3N_3BrNi \cdot H_2O$	43,54	41,98	3,10	3,41
$C_{16}H_{14}S_2O_3N_3BrNi \cdot H_2O$	29,88	28,76	2,48	2,63
$C_{16}H_{14}S_2O_3N_3ClNi \cdot H_2O$	32,26	32,02	2,67	2,87

BIBLIOGRAFIE

1. *N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong*, Compt. rend. 235, 329 (1952).
2. *N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong*, Compt. rend. 238, 2583 (1954).
3. *N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong*, Bull. Soc. Chem. France 7, 2160 (1956).
4. *A. C. Jensen, E. Raucke-Madsen*, Z. Anorg. Chem. 219, 243 (1934).
5. *A. C. Jensen, E. Raucke-Madsen*, Z. Anorg. Chem. 221, 6 (1934).
6. *N. K. Akhmedi, L. T. Jirova*; Zhur. Neorg. Khim. 5, 74 (1960).
7. *N. K. Akhmedi, A. M. Sadykova*, Zhur. Neorg. Khim. 7, 51 (1962).
8. *I. A. Tolubara, J. Usatenko*, Zavodskaia Lab. 32, 807 (1966).
9. *N. V. Gamur*; Zhur. Neorg. Khim. 8, 72 (1963).
10. *S. Kamatsu, N. Kumagai*, J. Chem. Soc. Japan *78*, 1558 (1957).
11. *M. Nardelli, P. Boldrini*, Gazz. Chim. Ital. 91, 280 (1961).
12. *I. Dick*, Farmacia 8, 557 (1960).
13. *C. H. Budeanu, A. Toma, E. Budeanu*, Stud. și cercet. Chimie, Acad. RSR Fil. Iași III, 2, 313 (1957).
14. *C. V. Gheorghiu, A. Toma, C. H. Budeanu, E. Budeanu*, Stud. și cercet. Chimie, Acad. RSR. Fil. Iași V, 1—2- 47 (1956).
15. *H. B. Gray, C. J. Ballhausen*, J. Am. Chem. Soc. 85(3) 260—265 (1963).
16. *O. G. Holmes, D. S. McClure*; J. Chem. Phys. 26, 1686 (1957).
17. *C. H. Budeanu, E. Budeanu, C. Ciugureanu*; An. științ. Univ. Iași—Chimie XIV, 1, 93 (1968).

Complex Combinations with Tiosemicarbazide Derivatives

The paper deals with the new complex combinations of copper, cadmium, and nickel with derivatives of tiosemicarbazide. The compounds were characterized by elemental analysis, electronic, vibrational and ESR spectra.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 539.181 : 537.57/58
66.028
541.11

UTILIZAREA RADIOTERMOLUMINISCENȚEI POLICARBONATULUI ÎN DOZIMETRIA RADIAȚIILOR IONIZANTE

I. MIHALCEA, S. JIPA, DIANA ALEXANDROV *

S-au studiat caracteristicile de radiotermoluminescență și dozimetrice ale policarbonatului (4,4'-dihidroxidifenil-2,2'-propan). S-a găsit că acest polimer poate fi utilizat ca dozimetru de radiații ionizante în domeniul de doze de expunere 1—10 MR.

Introducere

Determinarea exactă a dozei furnizată de o sursă de radiații ionizante constituie o problemă complexă a cărei rezolvare impune soluții diferite în funcție de numeroși parametri experimentali. Acest fapt a condus la dezvoltarea în paralel a mai multor metode dozimetrice care concură la soluționarea acestei probleme. Între acestea, metoda dozimetriei radiotermoluminescente (RTL) s-a dovedit a fi în numeroase cazuri foarte utilă, iar uneori chiar singura metodă posibilă în rezolvarea unor aspecte practice dozimetrice. Cu toate acestea, sistemele RTL intrate în practica dozimetrică curentă (LiF, CaF_2:Dy, $CaSO_4$:Dy, $Li_2B_4O_7$:Mn, MgF_2 : Mn [1—4]) prezintă o valoare maximă a domeniului de linearitate ce nu depășește 10^4 — 10^5 R, ceea ce le limitează utilizarea de regulă la dozimetria profesională. O serie de aplicații tehnologice ale radiațiilor ionizante reclamă însă măsurarea dozelor în domenii superioare celui menționat. În acest scop au fost elaborate o serie de sisteme dozimetrice avînd la bază modificări radioinduse în diferiți polimeri, între care și policarbonatul. În cazul policarbonatului sînt cunoscute cîteva sisteme dozimetrice bazate pe modificarea absorbției optice [5, 6] și vitezei de corodare [7, 8]. În prezenta lucrare se propune utilizarea radiotermoluminescenței acestui polimer ca metodă dozimetrică pentru doze mari.

Tehnica experimentală

S-a utilizat un policarbonat termoplastic pe bază de bisfenol A (4,4'-dihidroxi-difenil-2,2'-propan) produs la Combinatul Chimic Rîmnicu Vîlcea. Probele dozimetrice confecționate dintr-o folie de policarbonat cu grosimea de 50μ, au avut forma unui disc cu diametrul de 24 mm.

Manuscris predat redacției la data de 7 iunie 1980
* Șef lucrări dr. Catedra de Chimie fizică; Cercetător principal dr; Chimistă, I.C.P.E, Bucuresti

Preiradierea probelor dozimetrice s-a făcut cu radiații γ utilizînd o sursă de ^{137}Cs de tipul M-38-2 (Radiation Machinery Corporation) cu activitatea de 1600 Ci. Calibrarea probelor s-a făcut cu ajutorul dozimetrului RTL pe bază de MgF_2 : Mn-teflon [4].

Măsurarea semnalului de RTL s-a făcut cu un criostat de construcție simplă cuplat cu un tub fotomultiplicator tip EMI-9558 QA [9]. Variația temperaturii a fost urmărită cu ajutorul unui termocuplu fier-constantan la viteza de încălzire de 5°/min. Curbele de RTL s-au înregistrat cu un înregistrator X—Y ORION-EMG tip NE-230.

Rezultate și discuții

Curba de radiotermoluminescență a policarbonatului studiat prezintă un maxim proeminent situat la 123°K și un umăr la 110 °K (fig. 1). În măsurătorile efectuate, maximul de la 123°K a fost considerat ca maxim dozimetric. Structura curbei din figura 1 nu se modifică cu doza sau doza debit de preiradiere, ea datorîndu-se recombinării radiative termostimulate a electronilor cu ionul părinte-carbonat (maximul de la 123°K), respectiv cu un ion impuritate (maximul de la 110°K). O structură întrucîtva asemănătoare a fost evidențiată de Hama și colab. [10] ca și de Kaufhold și Herr [11], dar ea este diferită de cea semnalată de Linkers

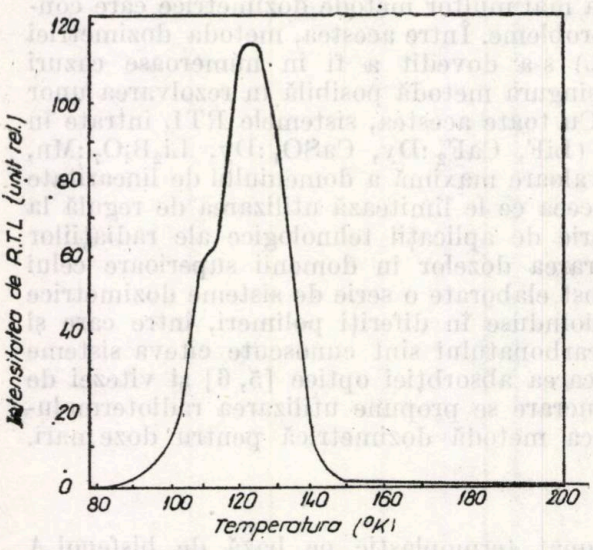


Fig. 1. Curba de RTL a probei de policarbonat (4,4'-dihidroxidifenil-2,2'-propan)

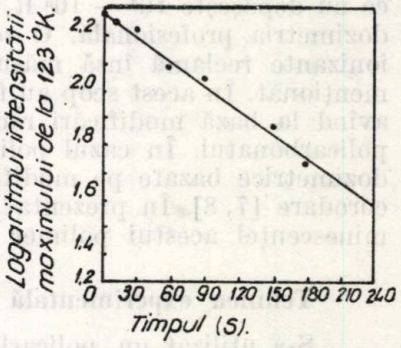


Fig. 2. Variația intensității maximului de la 123°K cu timpul de albire optică

și Vanderschueren [12]. După datele ultimilor precum și din rezultatele raportate de Ieda și colab. [13], prezența impurităților în policarbonat influențează considerabil structura curbei de RTL.

Eliberarea electronilor din capcane și recombinarea lor la 123°K, corespunde începerii unor mișcări moleculare a grupărilor carbonat, evidențiate de Reding și colab. [14] prin măsurători mecanice precum și de Hama și Shionara [15] prin măsurători de RES.

Proba de albire optică a indicat o cinetică monomoleculară de recombinare radiativă a purtătorilor de sarcină corespunzătoare maximului de la 123°K, așa cum rezultă din figura 2.

Aplicarea unor metode de calcul specifice proceselor de recombinare radiativă de ordinul I[16—20], a condus la obținerea unei energii de activare de 0,16 eV pentru maximul de 123°K.

Intensitatea maximului de la 123°K scade linear cu doza de preiradiere în intervalul 1—10 MR (fig. 3). Această scădere poate fi corelată cu

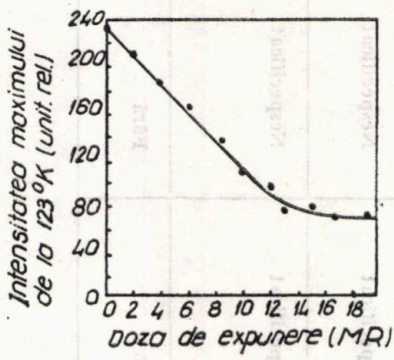


Fig. 3. Variația înălțimii maximului de la 123°K cu doza de preiradiere

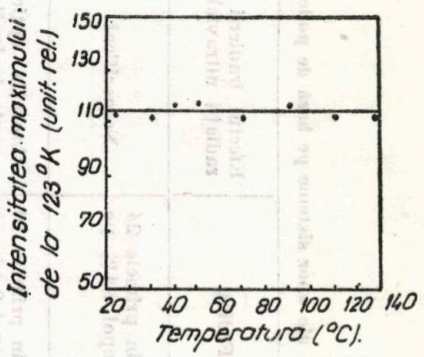


Fig. 4. Variația intensității maximului dozimetric al policarbonatului în funcție de temperatura de păstrare (30 min) a probelor preiradiate

procesul de reticulare radioindusă a polimerului. Rigidizarea lanțurilor macromoleculare ca urmare a structuralizării polimerului poate avea drept consecință o scădere a numărului de capcane de tip cavitate și implicit o micșorare a semnalului de RTL. Studiul întreprins de Vinogradskaia și colab. [21, 22] asupra modificării proprietăților fizico-mecanice ale poliracbonatului iradiat evidențiază că în domeniul 1—10 MR masa moleculară crește ca urmare a reticulării, după care începe procesul de degradare. Alți autori [8, 23] arată însă că degradarea polimerului începe chiar la doze mici (1—2 MR). Dacă se are în vedere faptul că și în cazul polietilenei de joasă densitate s-a observat o scădere a semnalului de RTL cu doza de preiradiere, fenomen bine corelat cu reticularea [9], se poate considera că scăderea intensității semnalului de RTL al policarbonatului se datorește aceleași cauze.

Tabelul 1

Caracteristicile dozimetrice ale unor sisteme pe bază de policarbonat

Metoda dozimetrică	Domeniul de linearitate (MR)	Precizia (± %)	Feding	Efectul iradierii cu radiații ultraviolete	Observații	Bibliografie
Absorbția optică la 330 nm	1—300	3,5	13% în primele 24 ore, apoi 0,4% pe zi	Nespecificat	Dozimetrul se preîncălzește după iradiere 1 h la 100°C sau 24 h la 24°C	[5]
Absorbția optică la : 290 nm 300 nm 325 nm	1—10 1—30 1—50	2	20% în primele 10 ore, apoi 0,4% pe săptămînă	Absorbția optică crește la iradierea în ultra-violet	Răspunsul scade la doze debit mai mici de 50 KR/h și crește cu temperatura de iradiere	[6]
Viteza de corodare în soluție de NaOH 6,25 m la 70,4°C	10—100	Nespecificat	Nespecificat	Nespecificat	—	[7]
Viteza de corodare în soluție de KOH 6 m la 95°C	1—100	Nespecificat	Nespecificat	Nespecificat	Influența concentrației soluției KOH, temperaturii și LET-ului asupra vitezei de corodare	[8]
Radiotermoluminescența la 123°K	1—10	4	Fără	Fără	—	—

Scăderea intensității semnalului de RTL de la 123°K servește drept mijloc de determinare a dozei de expunere în intervalul de linearitate menționat.

Intensitatea de RTL a maximului dozimetric s-a găsit a fi independentă de doza debit de preiradiere, în domeniul $5 \div 5 \times 10^2$ KR/h, pentru aceeași valoare a dozei integrale. De asemenea, intensitatea de RTL este independentă de temperatura de păstrare a probei după iradiere, în intervalul 24°—120°C, așa cum rezultă din figura 4.

S-a constatat de asemenea că și alte tratamente aplicate probelor preiradiate cum sînt păstrarea lor timp de 48 de ore în apă precum și iradierea timp de 120 min, cu radiații ultraviolete nefiltrate, nu influențează intensitatea semnalului de RTL. Independența semnalului de RTL al maximului dozimetric de factorii mai sus menționați poate constitui o dovadă a existenței fenomenului de reticulare la doze de pînă la 10 MR.

Comparînd caracteristicile dozimetrice ale sistemului studiat cu celelalte sisteme pe bază de policarbonat (tab. 1), rezultă că, în ciuda unui domeniu de linearitate relativ redus, sistemul propus este totuși superior prin absența fedingului termic și optic ca și prin independența răspunsului de doza debit.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. R. Cameron, G. N. Kenney, N. Suntharalingam*, „Thermoluminescent Dosimetry" Wiskonsin Press, 1968.
2. *M. Frank, W. Stolz*, „Festkörperdosimetrie ionisierender Strahlung" Leipzig, 1969, p. 63—109.
3. *K. Becker*, „Solid State Dosimetry" CRC Press, Cleveland, 1973, p. 27—95.
4. *J. Păun, S. Jipa*, Radiochem. Radioanal. Letters, 24, 263 (1976).
5. *T. Ryuichi, Y. S. Young, T. Naoyki*, Raport JAERI-M-7000/1o77 ; Rez. Chem. Abstr. 87 ; 191020 K (1977).
6. *P.H.C.V. Richold, J. A. Douglas, M. Marshall*, J. A. B. Gibson, Phys. Med. Biol, 18, 665 (1973).
8. *N. S. Moshkavski*, Visokomolek. Soedin., A19, 1556 (1977).
9. *I. Mihalcea, S. Jipa*, Radiochem. Radioanal. Letters, 43, 19 (1980).
10. *Y. Hama, K Nishi, K. Watanabe, K. Shinohara*, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 1109 (1974).
11. *J. Kaufhold, W. Herr* „Proc. NATO Advanced Research Institute on application of thermoluminescence in geological problems" Ed. D. J. Mc. Dougall, London 1968, Capit. 12.2, p. 621.
12. *A. Linkens, J. Vanderschueren*, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 15, 41 (1977).
13. *M, Ieda, Y. Takai, T. Mizutani*, Mem. Fac. Eng. Nagoya Univ., 29, 1 (1977).
14. *F. P. Reding, T. A. Fancher, R. D. Whitman*, J. Polym. Sci., 54, S 56 (1961).
15. *Y. Hama, K. Shinohara*, J. Polym. Sci., Al, 651 (1970).
16. *L. J. Grossweiner*, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953).
17. *C. B. Luscik*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 101, 641 (1955).
18. *P. N. Keating*, Proc. Phys. Soc., 78, 1408 (1961).

19. *C. Bettinali*, J. Chem. Phys., 46, 2002 (1967).
20. *R. J. Chen*, J. Electrochem. Soc., 116, 1254 (1969).
21. *E. L. Vinogradskaia, S. G. Agamalian, A. L. Vdovina*, Plast. Masi., 7, 10 (1973).
22. *S. G. Agamalian*, Fiz. Him. Mek. Mater., 10, 107 (1974).
23. *J. H. Golden, E. A. Hazell*, J. Polym. Sci., Al. 1671 (1963).

The Applications of Polycarbonate Radiothermoluminescence in Dosimetry

The radiotermoluminescence and dosimetric characteristics of polycarbonate (4,4′-dihydroxi-diphenyl-2,2′-propane) have been studied. It was showed that this polymer may be used as a dosimeter in the dose range from 1 to 10 MRad.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 66.011
66.095.2
542.952.6

LOCAL HEAT TRANSFER AT THE WALL OF A SUSPENSION POLYMERIZATION REACTOR. I. THEORY AND EXPERIMENTAL SET-UP

NASSER T. ALI, ALEXANDRU DIMIAN, RAUL MIHAIL *

The local heat transfer to the wall of a labor type autoclave have been studied both for homogeneous and heterogeneous liquid-liquid and solid-liquid systems and during a suspension polymerisation. Three heat flux meters have been placed in the wall of the vessel. The data have been correlated by different criterial equations for the regions upside and close to the agitator. The power of the Reynolds number and the influence of the solid fraction were deeper researched. In the case of S—L suspensions the lowest values of the heat transfer coefficient have been measured in the region of the agitator, while for homogeneous systems the highest values were there noticed. The measurements during a polymerisation reveal the same phenomenon.

1. Introduction

The intensity of heat transfer to the wall of an agitated vessel may be regarded as an average between the different local values which mostly depend on the system geometry, including the type of mixer and the reological behaviour of the fluid. A better knowledge of the physical phenomenology makes possible a discrimination between the general and particular factors, permitting both the obtaining of the more general correlations as their application to some specific problems. It is to mention that just a peculiar tehnical case, the heat transfer at a suspension during polymerisation in large reactors, have pointed out the opportunity of the present study.

In this work some results on the local heat transfer in a small scale autoclave are reported, intending to simulate the behaviour of a suspension mixture during polymerisation. The experiments have been performed with homogeneous, liquid-liquid and solid-liquid systems. An original heat flux meter has been developed and the heat transfer coefficient has been measured, simultaneously in three positions. The influence of the mixing speed of a three blade turbine type agitator and volumetric concentration of the dispersed phase were investigated. An unexpected change

Manuscript received 7 July 1980.
* Ph. D.; Lecturer; Prof, Chair of Chemical Engineering.

in the distribution of the local heat transfer intensity was put into evidence both in the case of more concentrated solid-liquid dispersions and during the polymerisation reaction.

2. Empirical equations for the heat transfer coefficient

2.1. *Homogeneous systems*

The average heat transfer coefficient to the wall of an agitated vessel was subject of several works. An excellent theoretical and experimental review may be found in a monography due to Nagata [1]. For homogeneous systems the correlations have the simple form :

$$Nu = C\, Re^{a_1}\, Pr^{a_2} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{a_3} \tag{1}$$

The value of the constant C depends on the mixer type, geometry and internal arrangements as baffles and coils.

For the exponent of the Reynolds number values of 0.4 for laminar ($Re < 20$) and between 0.6—0.67 for turbulent flows ($Re > 2 \cdot 10^4$) were given. In the transition region a value close to 0.5 was found to be appropriate.

The exponent for Prandtl number is usually 0.33, sometimes a little different.

A correction for the variation of fluid viscosity between bulk and wall is generally introduced but appears to be in practice of minor importance, the value of 0.14 being mostly used for exponent.

The local heat transfer coefficient at the inside wall of an agitated vessel was first investigated systematically by Akse, Beek and coworkers [2]. They have developed a special flux meter to mesure discrete values of heat intensity. The vessel had a large diameter ($D = 1.5$ m) and was equipped with a six-blade disk type turbine impeller and four baffles. Working with water in a Reynolds domain from 10^5 up to 7×10^5 they have found dimensionless equations for the local values of Nusselt number, corresponding to three different regions in vessel :

a) the cylindrical part (except a segment of impeller width), $|h| > > 0{,}5$ w

$$Nu_1 = 0.54\, Re^{0.68}\, Pr^{0.33} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \tag{2}$$

valid for $0.7 < h/D <$ w/2D, h being measured from the impeller midle plane ;

b) the impeller, $|h| < 0.5$ w

$$Nu_1 = 0.12\, Re^{0.85}\, Pr^{0.5} \tag{3}$$

c) the bottom region :

$$Nu_1 = 0.56\ Re^{0.68}\ Pr^{0.33}\left(\frac{h_r}{D}\right)^{-0,40}\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14} \tag{3}$$

were h_r is the impeller height above the bottom.

A relation for the average Nusselt number has been proposed, valid for the geometrical similitude, $H/D = 1$, $d/D = 1/3$, $h/D < 0.7$:

$$Nu = 0.81\ Re^{0.68} Pr^{0.32}\left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0,14}\left\{\frac{h_r}{D}^{2/3} + \left(1 - \frac{h_r}{D}\right)^{2/3}\right\} \tag{4}$$

Recently new experimental results about the local momentum and heat transfer in the wall region of a cylindrical vessel mixed with a turbine impeller have been reported by Fort and coworkers [3]. They confirm the validity of the Chilton-Colburn analogy for the determination of the local friction factor. Only one heat flux meter was used, but results concerning the effective calculation of the heat transfer coefficient were not given.

2.2. *Suspensions*

There are surprisingly few works dealing with the heat transfer to suspensions. Cumings and West [4], Hixon [5], Aiba [6] have pointed qualitatively that the rate of heat transfer at the wall is lowered by the presence of solid particles by comparison with pure liquid under the same hydrodynamical conditions.

Frantisak and coworkers [7] have studied the overall heat transfer at the wall of a cylindrical vessel, agitated with a three blade propeller and equipped with four baffles. They used diluted suspensions of glass sand, dolomite, PVC and polystyrene. The particles were less than 0.4 mm in diameter, the volumetric concentration from 0.017 to 0.11 and the Reynolds range $2.7 \times 10^5 - 2 \times 10^6$. The following dimensionless correlation has been obtained :

$$Nu = 0.575\ Re_m^{0.60}\ Pr_m^{0.26}\left(\frac{D}{d}\right)^{0.33}\left(\frac{c_s}{c_f}\right)^{0.13}\left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right)^{-0.16}\left(\frac{\Phi}{1-\Phi}\right)^{0.04} \tag{5}$$

To avoid the undetermined values for $\Phi = 0$, the authors consider for $\Phi < 0.01$ the behaviour of the slurry as the pure liquid.

3. Theoretical aspects

The two phases can be analyzed in terms of dimensionless groups starting from the fundamental equations written for a solid-liquid system[7] :

— continuity :

$$\rho_f \nabla U_f + \frac{\Phi}{1-\Phi}\rho_s \nabla \overline{U}_s = 0 \tag{6}$$

— momentum equation :

$$\rho_f \overline{U}_f \nabla \overline{U}_f = \rho_f \bar{g} - \nabla p + \mu_f \nabla^2 \overline{U}_f + \frac{\Phi}{1-\Phi} \rho_f \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \bar{g} - \frac{\rho_s}{\rho_f} \overline{U} \nabla \overline{U} \right) \quad (7)$$

— energy equation :

$$\Phi c_s \rho_s \overline{U}_s \nabla T + (1 - \Phi) c_f \rho_f \overline{U}_f \nabla T = \lambda_m \nabla^2 T \quad (8)$$

Using the above equations 14 linear independent dimensionless groups may be derived [7] :

$$Nu,\ Re,\ Pr,\ Fr,\ Eu,\ \frac{\Phi}{1-\Phi},\ \frac{\rho_s}{\rho_f},\ \frac{c_s}{c_f},\ \frac{u_s}{u_f},\ \frac{\lambda_s}{\lambda_f},\ \frac{\mu_{f.w}}{\mu_f},\ \frac{D}{d},\ \frac{d_p}{d_a},\ \frac{h}{D}.$$

The number of the groups may be reduced in this case, owing to the following assumptions :

— Froude number is important only in the case of a deep vortex at the free surface, avoided here by baffles ;

— Euler number was nearly constant and its influence was neglected ;

— previous studies have found that the power of the group d_p/d should be up to 0.02 and hence this ratio may be disregarded ;

— the influence of the group λ_s/λ_f may also be neglected.

A more careful discussion deserve the group u_s/u_f which represents the ratio of velocities of the solid particles to fluid elements, being a function of ρ_s/ρ_f and the local turbulence. However for a certain position this ratio should be near to one, because of high dynamical forces, the absolute values of u_s or u_f depending on the position inside the suspension. Since local velocity measurements could not be made, this group was not included in correlation.

The relation between the remaining group is :

$$Nu = C\, Re_m^{a_1}\, Pr_m^{a_2} \left(\frac{u_f}{u_{f.w}} \right)^{a_3} \left(\frac{h}{D} \right)^{b_1} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} \right)^{b_2} \left(\frac{c_s}{c_f} \right)^{b_3} \left(\frac{1-\Phi}{\Phi} \right)^{b_4} \quad (9)$$

It was not intended to investigate deeply the values of all the exponents in the above equation. Taking into account the results of the references [2, 7] the following values have been adopted :

$$a_2 = 0.26\ ;\ a_3 = 0.14,\ b_1 = -0.33,\ b_2 = 0.16,\ b_3 = 0.13$$

It remains to research the best values to fit the experimental data for the powers of the Reynolds number and $\Phi/(1-\Phi)$ group at fixed positions along the wall.

4. The experimental set-up

The set-up for the measurements of heat transfer coefficient included

1 — the vessel with the agitator;

2 — the measuring system for temperature;

3 — the electrical power supply;

4 — a thermostatic source.

The general set-up is drawn schematically in the Fig. 1. The main parts are briefly presented.

The vessel built from stainless steel had a jacket on the cylindrical part except a strip where three heat flux meters were mounted. The basic dimensions (Fig. 2) are: inner diameter 165 mm, height 280 mm. The height of the liquid was 210 mm.

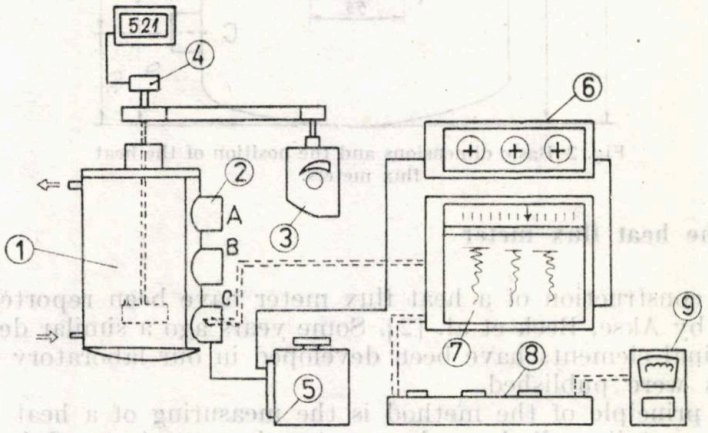


Fig. 1 The experimental set-up.

The temperature inside the vessel was kept constant by means of the jacket supplied from a thermostatic bath.

The mixer was a three blades turbine with the following similitude: $d/D = 1/3$, $d/w = 5$. The blades were slightly bent and twisted with the aim to improve the axial circulation. The agitator was driven by an electrical motor with a continous speed regulation. A FEA type tahometer monted directly on the spindle gave the instantaneous r.p.m.

The most important elements of the experimental set-up were the heat flux meters, which will be later described. The electrical resistances were supplied from a variable tension source. For finer regulation additional resistances were commended by a bipositional multirelays type FEA × 74 connected at a FEA—E536/12 points recorder.

The temperature given by copper-constantan thermocuples were measured with a bridge technique. A 12 points E—536 recorder was used to print rough evolution of temperatures during the experiment.

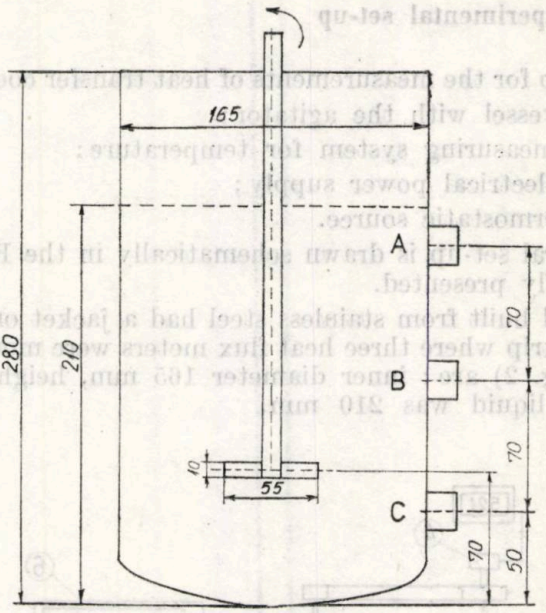


Fig. 2 Basic dimensions and the position of the heat flux meters.

5. The heat flux meter

The construction of a heat flux meter have been reported for the first time by Akse, Beek et al. [2]. Some years ago a similar device with some original elements have been developed in our laboratory [12], but no results were published.

The principle of the method is the measuring of a heat flux sent through a metalic cylinder, whose extremity was inserted in the wall of the vessel. In contrast with the above mentioned design, the heat flux was determined by means of a thermal resistance, mounted on the cross section of the cylinder aiming to obtain a higher precision of the temperature measurement. The design of the flux meter is presented in Fig. 3 The electrical heating wires enclosed in ceramic shells were placed laterally on the top side of a copper rod, whose cylindrical part served as a heat pipe. Near to the opposite end, the cylinder was cut and a stainless steel bearing disc was inserted between the two parts. Two very fine copper--constantan thermocuples were placed on the both sides of the steel thermal resistance. One of this practically measured the wall temperature.

The calculation of the heat transfer coefficient was made with the relation :

$$\alpha = C \frac{\Delta T_r}{\Delta T_w}$$

where ΔT_r is the temperature difference due to the thermal resistance, and ΔT_w the difference between the wall and the liquid bulk.

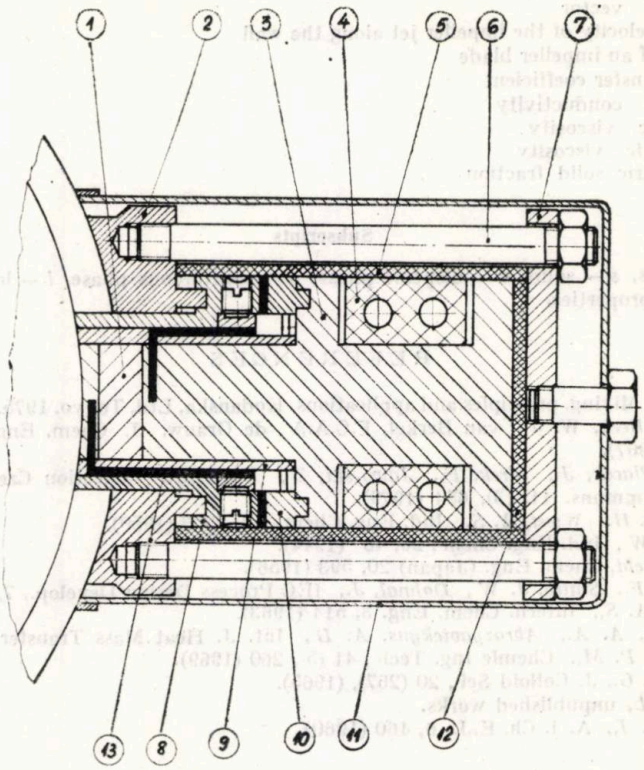


Fig. 3 Heat flux meter: 1 — thermal resistance; — flange; 3 — copper piece; 4 — electrical heating source 5, 7, 11, 1 — metalic shells; 6 — bolt; 8, 9, 10 — teflon insulation pieces; 13 — thermocuple.

The measuring cylinder was insuleted with teflon pieces, designed to minimize the heat losses. The assembly was rigged by means of a flange soldered on the wall.

Notations

a — thermal diffusivity
c — heat capacity
C — dimensionless constant
d — agitator diameter
d_p — particle diameter
n — vessel diameter
h — distance from the agitator plane along the wall
h_r — agitator height above the bottom
k — dimensionless constant
n — mixer rotation speed
Eu — Euler number
Fr — Froude number
$Nu = \alpha D/\lambda$ — Nusselt number
$Pr = \mu/\rho a$ — Prandtl number
$Re = nd^2\rho/\eta_l$ — Reynolds number
T — temperature
u — velocity component

U — velocity vector
u_w — radial velocity of the impeller jet along the wall
w — width of an impeller blade
α — heat transfer coefficient
λ — thermal conductivity
μ — dynamic viscosity
ν — kinematic viscosity
ε — volumetric solid fraction
ρ — density

Subscripts

f — fluids, s — solid, d — disperse phase, c — continuous phase, l — local value, m — average properties.

REFERENCES

[1] *Nagata, S.*, Mixing, principles and applications, Kodanska, Ltd, Tokyo, 1975.
[2] *Akse, H*, *Beek, W. J*, van Berkel, F.C.A.A, de Grauw, J, Chem. Eng. Sci,, 22, 135 (1967).
[3] *Fort, I., Placek, J., Strek, F,, Jawo.ski, Z, Karcz, I.*, Collection Czechoslov. Chem. Communs. 44, (3), 684 (1979).
[4] *Cumings, G. H. Wwst, A. S.*, Ind. Eng. Chem,, 42, 2303 (1950).
[5] *Hixon A. W*, Ind. Eng. Chem, 26, 48 (1944).
[6] *Aiba, Shurichi*, Chem. Eng. (Japan) 20, 593 (1956).
[7] *Frantisak, F., Smith, J. W, Dohnal, J.*, IEC Process Design Develop., 7, (2), 188 (1968)
[8] *Kapustin, A. S,*, Intern. Chem, Eng. 3, 514 (1963).
[9] *Zhukanskas, A. A., Abrazyavickyus, A. B*, Int. J. Heat Mass Transfer 3, 305 (1961).
[10] *Weinspach P. M,,* Chemie Ing. Tech, 41 (5-, 260 (1969).
[11] *Thomas, D. G.*, J. Colloid Sci, 20 (267), (1965).
[12] *Dimian, Al.*, unpublished works.
[13] *Carberry, J. J,,* A. I. Ch. E.J., 6, 460 (1960).

Transfer de căldură local la la peretele unui reactor de polimerizare în în suspensie. I. Aspecte teoretice şi instalaţia experimentală

S-a studiat transferul de căldură la peretele unei autoclave de laborator atît pentru sisteme omogene şi eterogene lichid-lichid, cît şi în timpul unei reacţii de polimerizare în suspensie. În peretele autoclavei au fost plasate trei dispozitive de măsurat fl xul termic. Datele au fost corelate de ecuaţii criteriale diferite pentru regiunea de deasupra şi cea corespunzătoare agitatorului. S-a cercetat mai amănunţit exponentul numărului Reynolds şi influenţa fracţiei de solid. In cazul suspensiilor S—L cele mai mici valori ale coeficientului de transfer termic s-au măsurat în regiunea agitatorului, în timp ce în cazul sistemelor omogene şi L — L aici s-au măsurat cele mai mari valori. În timpul reacţiei de polimerizare s-a observat acelaşi fenomen la trecerea de la suspensia L—L la suspensia L—S.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 519.283
519.217

A LUMPING METHOD FOR TRANSPORT PHENOMENA

OCTAVIAN IORDACHE, SERGIU CORBU

A new type of approximate solutions for heat or mass transfer equations is obtained here using a method of lumping the states. Taking into account that the diffusional model are continuous counterpart of the random-walk chains and lumping the states of the chain we convert parabolic equations into a three states difference equation.

Finally the exact and approximate solutions are compared.

In this work a „lumping" technique, that is a method in which a number of states or processes are put together in one, is applied in transport phenomena modelling. Lumping methods are useful in chemical engineering calculations when detailed models are not realistic. Such approach are well suited for computer studies of complex systems which cannot be tackled straightforwardly by analytical methods [1, 7].

The lumping methods represents itselfs as a reasonable basis for reducing a model to its skeleton structure or minimal version which is essential for the description of a certain phenomenon.

Such methods have been used in „network thermodynamics" [6, 7] where problems of flow and transport in biological systems are treated by the ideas of electrical network theory. This converts parabolic equations into ordinary differential equations and elliptic into algebraic [1, 8]. In the sequel we obtain a comparable result using a completely diferent method. We start from the fact that the discrete counterpart of the diffusion process is the random walk chain [3, 4]. Following the methods described by Kemmeny and Snell [5] or by Iosifescu [3] we lump the states of the random-walk chain in three states corresponding to the both boundaries and to the „bulk". Reccurence formulae for the transitions probabilities are easy to obtain because only (3,3) transitions probabilities matrices are considered.

A classical heat transfer example

Let us consider the loss of the heat of a slab to its environment — a thermal analogue of Oster's case of diffusion through a membrane [6].

Manuscript received 25 April 1980.
* Lecturer dr. Chair of Chemical Engineering; Assistant, Chair of Mathematics.

The mathematical model is [2],

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \; ; \; T(x, 0) = T_1 ; \; T(0, 0) = T_0 ; \; T(0, 2L) = T_0 \qquad (1)$$

Here $T(x, t)$ is the temperature in the point x at the t moment, T_1 the initial temperature of the slab T_0 the environment temperature and a, the thermal diffusivity. The well known solution of such a boundary value problem is [2],

$$\theta(x,t) = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sin \frac{n\pi x}{2L} \exp\left(\frac{-an^2\pi^2}{4L^2} t\right) \qquad (2)$$

$\theta(x, t)$ is the adimensional temperature ranging between zero and unity. From (2) it is easy to obtain the spatial average $\bar{\theta}(t)$,

$$\bar{\theta}(t) = \frac{\bar{T} - T_0}{T_1 - T_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(1 - (-1)^n)}{n^2\pi^2} \exp\left(-\frac{an^2\pi^2}{4L^2} t\right) \qquad (3)$$

In practical calculations we can consider that the temperature within the slab as well as the resistance to transfer are lumped. Naturally the temperature within the slab is $\bar{T}$ [1].

The lumped Markov chain

Random walk has been used as a coarse approximation to one-dimensional diffusion [3]. Let us consider a particle located on a straight line and moving at any moment $n = 0, 1, 2, \ldots$ either to the right with probability q or to the left with probability $p = 1 - q$. The particle can be at positions with integral coordinates $0, 1, 2, \ldots, k$. In the case of two absorbing barriers at o and k the transition matrix is [3],

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & . & . & 0 \\ p & 0 & q & 0 & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & p & 0 & q & . & . & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & p & 0 & q & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & . & . & 0 & 0 & 1 & \end{pmatrix} \qquad (4)$$

We propose the following lumping of the states $(0) = \hat{1}$, $(1, 2, \ldots, k - 2, k - 1) = \hat{2}$, $(k) = \hat{3}$. Therefore all states except the boundaries

are grouped together in the state $\hat{2}$. This corresponds to the idea that the transfered parameter has the same value in any positions except the two boundaries $\hat{1}$ and $\hat{3}$.

The matrix $\hat{P}$ of the lumped chain is available from $\hat{P} = BPC$ [3]. If the initial chain has r states and the lumped chain q states, $\hat{1}, \hat{2}, \ldots, \hat{q}$, $q < r$, we denote by B a $(q \times r)$ matrix in which the line j is a probability vector having (equal) components that corresponds to the states from $\hat{j}$. In our case

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{k-1} & \frac{1}{k-1} & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{1}{k-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

C is a $(r \times q)$ matrix in which the nonnulls components of the j collumn are equal to unity and corresponds to the $\hat{j}$. In our particular case,

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

From (4), (5) and (6) we obtain the matrix of the lumped chain,

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \frac{p}{k-1} & \frac{k-2}{k-1} & \frac{q}{k-1} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7}$$

The lumped diffusional model

Let us denote by $\hat{p}_{ij}$, $i, j \in \{\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}\}$ the elements of $\hat{P}$ and by $\hat{p}_i(n)$ the probability that the particle is in the class $\hat{i}$ at the moment n. Because, $\hat{p}_{12} = \hat{p}_{32} = 0$ and :

$$\hat{p}_2(n) = \hat{p}_{12}\hat{p}_1(n-1) + \hat{p}_{22}\hat{p}_2(n-1) + \hat{p}_{32}\hat{p}_3(n-1) \tag{8}$$

it results that,

$$\hat{p}_2(n) = \left(\frac{k-2}{k-1}\right)\hat{p}_2(n-1) = \left(\frac{k-2}{k-1}\right)^n \hat{p}_2(0) \tag{9}$$

$$\text{Hence } \frac{\hat{p}_2(n)}{\hat{p}_2(0)} = \left(\frac{k-2}{k-1}\right)^n \simeq \exp\left(-\frac{n}{k-1}\right) \tag{10}$$

The ratio $\hat{p}_2(n)/\hat{p}_2(0)$ has the same physical interpretation as $\bar{\theta}(t)$. An estimation of $\frac{1}{k-1}$ is obtained if we remember that the non lumped random walk is characterised by the eq :

$$p(n,\ j) = p \cdot p(n-1,\ j+1) + q \cdot p(n-1,\ j-1),\ 0 \leqslant j \leqslant k \tag{11}$$

$p(n, j)$ is the probability that at the moment n the particle is in j. The continuous analogue of such a chain is [3],

$$p(t,\ x) = p \cdot p(t-\Delta t,\ x+\Delta x) + q \cdot p(t-\Delta t,\ x-\Delta x) \tag{12}$$

Here $p(t, x)$ is the probability that a particle is in x at t. By series expandings we obtain,

$$p(t,\ x) = p\left(p(t-\Delta t,\ x) + \Delta x\frac{\Delta p}{\Delta x} + \frac{\Delta x^2}{2}\frac{\Delta^2 p}{\Delta x^2} + \dots\right) +$$

$$+ q\left(p(t-\Delta t,\ x) - \Delta x\frac{\Delta p}{\Delta x} + \frac{\Delta x^2}{2}\frac{\Delta^2 p}{\Delta x^2} + \dots\right) \tag{13}$$

Taking into account that $p + q = 1$ it result that,

$$\frac{\partial p}{\partial x} = a\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + b\frac{\partial p}{\partial x} \tag{14}$$

where

$$a = \lim_{\substack{\Delta t\to 0\\ \Delta x\to 0}}(p+q)\frac{\Delta x^2}{2\Delta t}\ ;\ b = \lim_{\substack{\Delta t\to 0\\ \Delta x\to 0}}(p-q)\frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{15}$$

In the lumped chain case the probability of passing to the left p is replaced by $\hat{p}_{21} = p/(k-1)$, the probability of passing to right q is replaced by $\hat{p}_{23} = q/(k-1)$ and the mean step length Δx by $2L/3$ (because

only three step a possible in the slab of thickness $2L$). Hence from (15) it result for $p = q = 1/2$ (a pure diffusional case) that,

$$a = \frac{4L^2}{9(k-1)\Delta t} \tag{16}$$

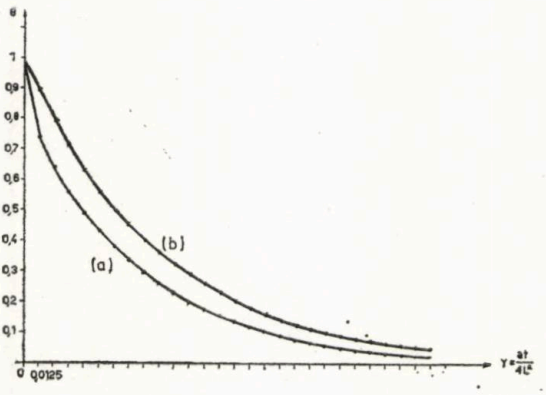
Replacing $n\Delta t$ by t we obtain from (10) and (16),

$$\bar{\theta}(t) = \exp\left(-\frac{9at}{4L^2}\right) \tag{17}$$

Conclusions

Relations as (10) or (17) give us approximate solutions of some boundary values problem for diffusion processes. Simillar results for reflecting or elastic barrier are easy to obtain. More complex boundary conditions are available for (8).

The lumping of the states used here (where the entire slab except boundary is considered as a unique state) offer us directly the mean values of the transfered properties. In many practical cases only such a mean is of interest.



The exact (a) (3) and the approximate (b) solutions (10 or 17) are presented in figure 1. It seems that the errors can be accepted for many practical purposes. Evidently a lumping method is useful especially when exact solutions of the parabolic equations are not available.

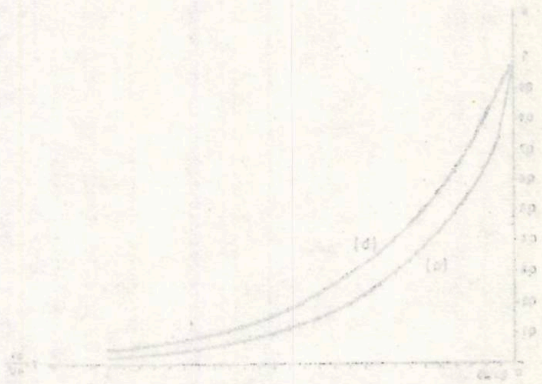
REFERENCES

[1] *Aris R.*, Mathematical modelling techniques, Pitmar, London, 1978.
[2] *Crank J.*, Mathematics of Diffusion. Oxford, Univ. Press, 1957,
[3] *Iosifescu M.*, Finite Markov Chains with Applications, Buc. 1977.
[4] *Iosifescu M.*, *Tăutu P.*, Stochastic process and applications in biology and medicine, Theory, Springer Verlag Berlin 1973.
[5] *Kemeny J*, *Snell J. L*, Finite Markov chains. Princenton, Van Nostrand, 1960.

[6] *Oster G. F,, Perelson A. F , Katchalsky A.*, Quant. Rev. Biophys. 6 (1973) 1.
[7] *Schnakenberg J.* Thermodynamic Network Analysis of Biological systems, Springer Verlag, Berlin 1977.
[8] *Wei J., Kuo J. C. W.*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 8, (1969), 114.

O metodă de grupare pentru fenomenele de transfer

În lucrare se prezintă o nouă metodă de a obține soluții aproximative pentru ecuațiile de transfer pe baza tehnicilor de grupare a stărilor. Se pornește de la faptul că modelele transferului difuzional reprezintă analogul continuu al modelelor discrete de mers la întîmplare și se grupează stările lanțului. În acest fel se aproximează ecuația parabolică printr-o ecuație cu diferențe cu numai trei stări. În final se face o comparație între soluția exactă și cea aproximativă.



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 669.3
621.74

METALURGIE

CERCETĂRI PRIVIND TRATAREA ÎN STARE LICHIDĂ A CUPRULUI ELECTROTEHNIC, LA ELABORARE ȘI TURNARE

M. IENCIU, V. BRABIE, P. MOLDOVAN, D. DRĂGĂNESCU, N. ZAHARIA*

În lucrare se prezintă unele rezultate ale investigațiilor întreprinse de autori pe scară de laborator și industrială privind dezoxidarea cuprului electrotehnic.

Cercetările au scos în evidență posibilitatea îmbunătățirii cuprului prin înlocuirea dezoxidării cu fosfor cu dezoxidarea cu magneziu, în condițiile degazării prin barbotare cu gaze inerte. S-a efectuat și un studiu privind produsele de dezoxidare la microsonda electronică.

1. Considerații teoretice

Cuprul utilizat în general în industria electrotehnică trebuie să aibă proprietăți electrice ridicate. În cazul pieselor turnate pentru industria electrotehnică, cuprul trebuie să aibă în plus rezistență mecanică ridicată, compactitate, să nu prezinte defecte de turnare etc. Formarea porozităților în piesele turnate din cupru este determinată în special de prezența oxigenului și a hidrogenului.

Creșterea conținutului de oxigen peste anumite limite are ca efect micșorarea electroconductibilității cuprului (fig. 1). De asemenea, la un conținut de peste 0,08% oxigenul are o influență negativă asupra proprietăților mecanice și tehnologice ale cuprului datorită separării oxidului cupros ca fază independentă la limita grăunților, la solidificare.

Solubilitatea oxigenului în cupru poate fi estimată din diagrama de echibibru Cu—O (fig. 2) și determinată practic prin diferite metode, utilizînd valorile entalpiei libere $\Delta G°$ (tab. 1).

Dintre dezoxidanții utilizați în practică se remarcă : fosforul, magneziul, litiul, carbura de calciu, hexaborura de calciu etc.

În timpul elaborării și turnării, cuprul lichid dizolvă o cantitate mare de hidrogen, solubilitatea acestuia fiind la temperatura de topire, de cca 4 ori mai mare în cuprul solid (fig. 3).

Dizolvarea hidrogenului în cupru are loc cu absorbție de căldură, care se explică în general prin disocierea moleculelor în atomi :

Manuscris predat redacției la data de 18 octombrie 1980.

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing., Catedra Turnătorie; Șef lucrări dr. ing., Catedra Metalurgia metalelor neferoase Ing.; Ing. C.C.S.I.T. — Electroputere Craiova.

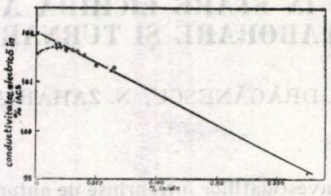


Fig. 1. Corelaţia dintre conductibilitatea electrică şi conţinutul de oxigen în cupru.

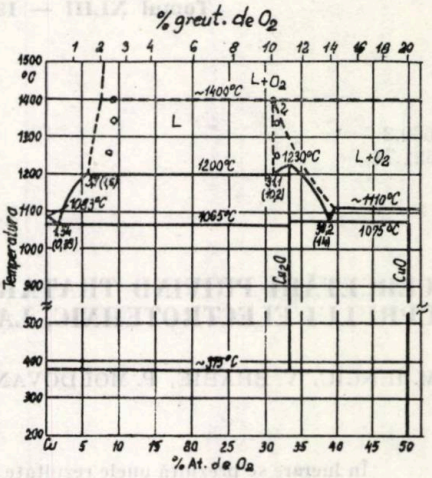


Fig. 2. Diagrama de echilibru Cu—O.

Tabelul 1

Entalpia liberă a reacţiei $1/2O_2 = 0$ $_{[Cu]_{(l)}}$, în intervalul 1 100 ... 1 300 C

ΔG_T^0 cal/atg	Metoda de măsurare	Autori
$-18\,900+3{,}22\ T$	CO/CO	K. Sano, H. Sakao
$-19\,500+3{,}78\ T$	CO/CO_2	D. R. Young, J.W. Tomlinson
$-19\,400+3{,}80\ T$	E M F*	I. Ostenvald
$-17\,500+2{,}22\ T$	E M F	W. A. Fischer, W. Ackerman
$-21\,700+5{,}51\ T$	E M F	T. C. Wilder
$-19\,900+2{,}36\ T$	E M F+ metoda Sieverts	M.M.A. El-Nagg r, G.B. Horsly, N.A.D. Parlee
$-15\,800+0{,}91\ T$	E M F	M.M.A. El-Nagg r, N.A.D. Parlee
$-20\,140+1{,}22\ T$	E M F	A.D. Kulkarni
$-24\,380+6{,}65\ T$	H_2/H_2O	A.K. Biswas, H.P. Seow.

* Forţă electromotoare.

$$H_2 = 2[H] - 431\ kJ(102{,}9\ kcal).$$

Dar, cantitatea de căldură absorbită la dizolvarea hidrogenului este mai mare decît cea corespunzătoare disocierii. Deci, se admite ipoteza ionizării atomilor de hidrogen care se dizolvă în cupru:

$$H = H^+ + \bar{e}.$$

Hidrogenul dizolvat în cupru rămîne parţial în piese favorizînd apariţia suflurilor şi a porozităţilor.

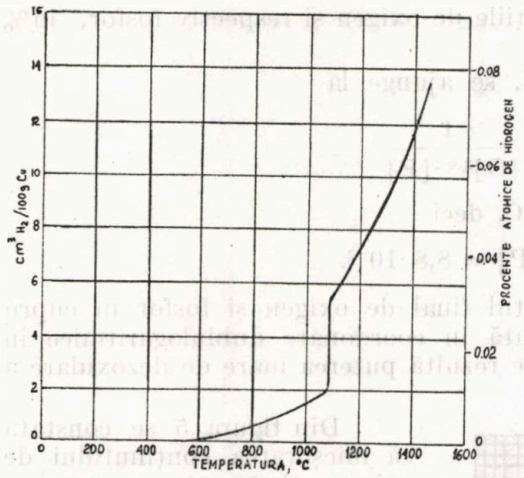


Fig. 3. Solubilitatea hidrogenului în cupru, funcţie de temperatură.

Pentru degazarea cuprului în industrie se utilizează diferite metode cunoscute: barbotare cu gaze inerte, cu gaze active (clor), degazare cu elemente active Li, Ca), degazare în vid etc.

2. Dezoxidarea cuprului electrotehnic

Pentru a se asigura o calitate corespunzătoare pieselor turnate din cupru este necesară efectuarea unei dezoxidări cît mai avansate. În cazul pieselor din cupru pentru electrotehnică problema dezoxidării capătă o importanţă aparte, avînd în vedere influenţa pe care o au diferite elemente, ce pot fi utilizate ca dezoxidanţi, asupra conductibilităţii cuprului, aşa cum se poate constata din figura 4.

Dintre dezoxidanţii solubili în cupru cel mai adesea se utilizează fosorul. Alţi dezoxidanţi utilizaţi mai rar sînt: Li, Mg, Ti, Ca, B etc.

Dezoxidarea cu fosfor (introdus în baia de cupru sub formă de cupru fosforos) are la bază reacţia:

$$2[P] + 5[O] = (P_2O_5),$$

cu constanta de echilibru

$$K' = \frac{^{a}(P_2O_5)}{^{a^5}[O] \cdot ^{a^2}[P]}.$$

Considerînd că zgura este saturată în P_2O_5 şi soluţiile lichide Cu—O şi Cu—P se supun legii H e n r y, rezultă

$$K' = \frac{1}{[O]^5 \cdot [P]^2},$$

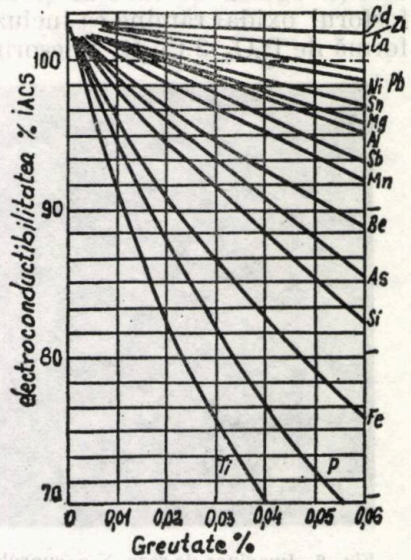


Fig. 4. Dependenţa dintre conţinuturile reziduale de elemente dezoxidante şi electroconductibilitatea cuprului.

în care [O] și [P] sînt concentrațiile de oxigen și respectiv fosfor, în % masice.

Dacă se notează $K = \sqrt{K'}$, se ajunge la

$$K = \frac{1}{[O]^{2,5} \cdot [P]}$$

Dar $K = 8{,}8 \cdot 10^{-2}$ la 1 200°C, deci

$$[O]^{2,5} \cdot [P] = 8{,}8 \cdot 10^{-2}.$$

Dependența dintre conținutul final de oxigen și fosfor în cupru lichid la 1 200°C este reprezentată în coordonate dublulogaritmice în figura 5. Din această reprezentare rezultă puterea mare de dezoxidare a fosforului.

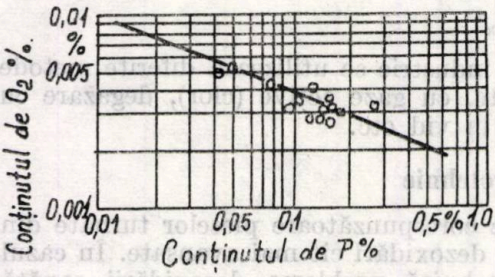


Fig. 5. Corelația dintre conținuturile de oxigen și fosfor în cupru la 1 200°C.

Din figura 5 se constată că micșorarea conținutului de oxigen sub 50 ppm. presupune un conținut remanent de fosfor mai mare de 0,05%, care însă are ca efect scăderea conductibilității electrice a cuprului cu ~33% (v. fig. 4).

De asemenea, în condiții practice fosforul poate rămîne în suspensie în baia metalică.

Din cercetările noastre, efectuate la microsonda electronică (imaginea de raze X și analiza probelor), rezultă că, o parte din fosforul oxidat rămîne ca incluziune oxidică, la solidificarea cuprului, sub formă de $P_2O_5 \cdot 2\,Cu_2O$, micșorînd proprietățile cuprului (fig. 6, fig. 7).

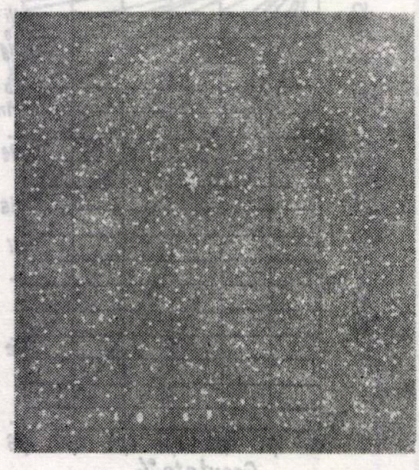


Fig. 6. Imaginea de raze X a cuprului dezoxidat cu fosfor. Mărire 1 500 X.

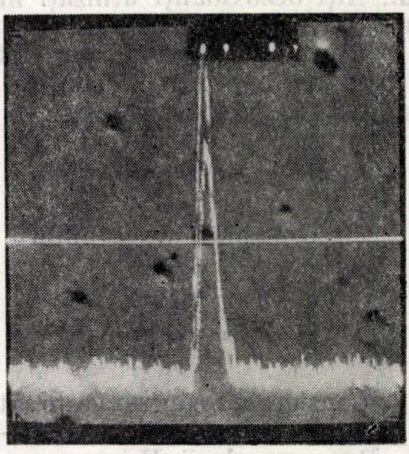


Fig. 7. Topografia suprafeței și curbele de compoziție chimică a cuprului dezoxidat cu fosfor. Mărire 1 500 X.

Încercările experimentale de dezoxidare cu magneziu (sub formă de prealiaj Cu Mg 15 s-au efectuat succesiv pe fază de laborator şi respectiv industrială, în oala de turnare. La sfîrşitul operaţiei de dezoxidare s-a realizat degazarea topiturii prin barbotarea cu argon în oala de turnare. Unele rezultate ale dezoxidării cu magneziu pe fază industrială se dau în tabelul 2. Datele experimentale obţinute arată un efect mult mai slab al magneziului decît al fosforului asupra rezistivităţii cuprului. La dezoxidarea cu magneziu s-au obţinut valori ale rezistivităţii de ~ 2 $\mu\Omega \cdot$cm faţă de ~ 3 $\mu \cdot$cm obţinute în cazul dezoxidării cu fosfor.

Pe baza considerentelor de mai sus se impune utilizarea unui element dezoxidant care să influenţeze în mai mică măsură în special conductibilitatea electrică a cuprului.

Tabelul 2.

Rezultatele încărcărilor industriale de dezoxidare a cuprului. Capacitatea oalei de turnare în care s-a efectuat dezoxidarea C = 50 kg. Magneziul s-a introdus sub formă de prealiaj CuMg 15, iar fosforul sub formă de prealiaj CuP 11

Nr. exp.	Conţinutul rezidual de O_2 în Cu dezoxidant, %	Cantitatea de CuMg, g	Conţinutul de Mg, %	Rezistivitatea cuprinsului dezoxidat, Ω. cm
1	0,006	35	0,0102	1,993
2	0,004	35	0,0102	1,902
3	0,004	50	0,0145	1,935
4	0,004	50	0,0145	1,953
5	0,004	50	0,0145	1,835
6	0,004	50	0,0145	2,050
7	0,004	75	0,0214	1,962
8	0,008	75(CuP)	—	3,036

Din figura 4 se constată că printre alte elemente, şi magneziul îndeplineşte această condiţie.

Considerînd că puterile de dezoxidare ale fosforului şi magneziului ar fi egale, la 0,05% Mg remanent, conductibilitatea cuprului scade numai cu 3% faţă de 33% la fosfor.

Dezoxidarea cu magneziu decurge conform reacţiei:

$$[Mg] + [O] = MgO,$$

cu constanta de echilibru,

$$K' = \frac{MgO}{{}^{a}[O] \cdot {}^{a}[Mg]}.$$

Dar, $a_{MgO} = 1$ și considerîndu-se că sistemele Cu—O și Cu—Mg respectă legea H e n r y, rezultă

$$K = \frac{1}{[O] \cdot [Mg]}.$$

Un alt aspect al procesului de dezoxidare a cuprului cercetat în această lucrare este dezoxidarea simultană cu fosfor și magneziu.

Cercetările au condus la concluzia că în aceste condiții, ar putea fi mărită puterea de dezoxidare a cuprului electrotehnic. Fosforul remanent este parțial legat sub formă de compus Mg_3P_2-, după cum se vede din imaginea de raze X și curbele de compoziție (fig. 8, fig. 9).

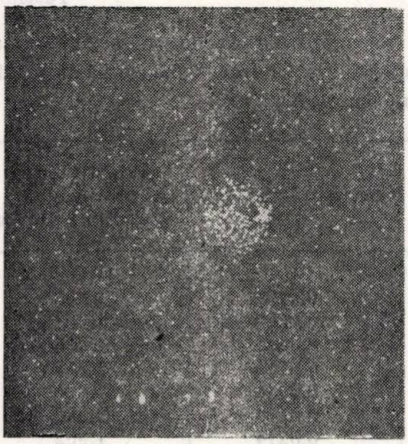


Fig. 8. Imaginea de raze X a cuprului dezoxidat cu fosfor și magneziu. Mărire 1 500 X.

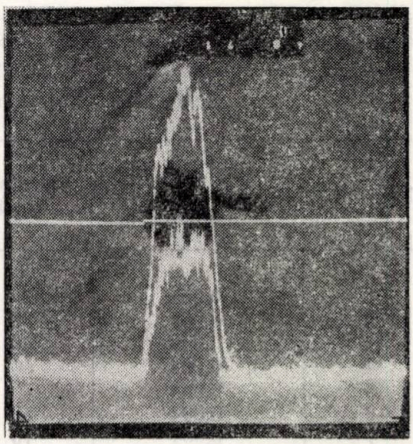


Fig. 9. Topografia suprafeței și curbele compoziției chimice a cuprului dezoxidat cu fosfor și magneziu (curba cu maximul mai mare corespunde conținutului de magneziu) Mărire 500 X.

3. Degazarea cuprului electrotehnic

Cuprul catodic provenit de la electroliză este saturat într-un grad însemnat cu hidrogen. Cantitatea de gaze conținută de cuprul catodic ajunge la 50...200 $cm^3/100$ g metal, cca 40...50% din această cantitate fiind sub formă de vapori de apă.

Pentru împiedicarea pătrunderii umidității în baia metalică este necesar să se ia măsuri de eliminare a apei higroscopice din cuprul catodic (prin uscare la 250...300°C) și să se îndepărteze apa de constituție a căptușelii cuptoarelor, oalelor și jgheaburilor de turnare prin încălzire. Îndepăr-

tarea umidităţii din fluxuri şi fondanţi se realizează prin topirea acestora şi barbotarea cu gaze inerte sau gaze active.

Cu toate măsurile de prevenire a saturării cuprului cu hidrogen, este necesar ca după topire şi dezoxidare să se efectueze degazarea avansată a topiturii pentru eliminarea hidrogenului.

Eliminarea avansată a gazelor din cupru lichid, atît la elaborare cît şi turnare se poate realiza numai în vid.

Degazarea eficientă a cuprului electrotehnic se efectuează combinînd metoda de barbotare a unui gaz inert purificat (N_2, Ar) cu metoda degazării în vid.

Barbotarea gazului inert se realizează în oala de turnare introdusă într-un recipient ermetic închis în care se face vid. Vidul de $\sim$ 25 mm Hg măreşte viteza de ridicare la suprafaţă a bulelor de gaz inert + hidrogen. Debitul de gaz inert (N_2 sau Ar) este de 0,1...0,15 m^3/min.

Rezultatele obţinute în practica elaborării şi turnării cuprului electrotehnic arată că prin utilizarea acestei tehnologii se poate reduce conţinutul de hidrogen cu 2...3 cm^3/100 g cupru lichid, iar cel de azot cu $\sim$ 40%.

Concluzii

Din datele cercetărilor efectuate s-a stabilit că înlocuirea dezoxidării cu fosfor cu dezoxidarea cu magneziu are ca efect micşorarea rezistivităţii pieselor turnate din cupru electrotehnic de la $\sim$ 3 $\mu\Omega \cdot cm$ pînă la $\sim$ 2 $\mu\Omega \cdot cm$.

De asemenea, se poate afirma că eliminarea hidrogenului prin degazarea cuprului electrotehnic se poate realiza eficient prin combinarea barbotării cu gaze inerte purificate cu metoda degazării în vid care conduce la scăderea conţinutului de hidrogen cu 2...3 cm^3/100 g metal lichid.

Studiile privind produsele de dezoxidare efectuate la microsonda electronică au permis stabilirea unor corelaţii interesante între teoria şi practica dezoxidării cuprului.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Ienciu, M.:* Elaborarea aliajelor neferoase, 1972, I.P. Bucureşti.

[2] *Hansen, M , Anderko, K.:* Constitution of binary alloys, 1958, Mc Graw-Hill Book Comp., Inc., New York, Toronto, London.

[3] *Armstrong Smith, G.:* The Journal of the Inst. of Metals, 1972, vol 100, p. 125.

[4] *Frohberg, G., Kramss, J,, Pötschke, J, Kapoor, M. L.:* Metall, 197 , Heft 11, p. 1 256.

[5] *Frohberg, M.G,, Mehrotra, G. M , Kapoor, L. M.:* Metall, 1973, Heft, 11, p, 1 090.

[6] *Schmitt-Thomas, G , Meisel, H., Dorn, I,, Rasavisadeh, H.:* Metall, 1975, Heft 12, p. 1 198.

[7] *Ianke D., Fischer, W. A.:* Metall, 1975, Heft 12, p. 189

[8] *Sano, K., Sakao, H.:* Nippon Kinz. Gakk , 1955, vol. 1 , p. 655.

[9] *Fischer, W., Ackermann, W.:* Arch. Eisenhütenw., 1966, vol. 37, p. 43.
[10] *Wilder, T. C.:* Trans. T M S – A I M E, 196 , vol. 236, p. 1 035.
[11] *El-Naggar, M. M. A., Horsley, G. B., Parlee, N. A. D.:* Trans. T M S – A I M E, 1976, vol. 239, p. 1 994.

Researches Concerning the Treatment of Liquid Copper

Experiments were conducted on copper deoxidation. The experimental results show the possibility of the electroconductivity increasing by using of magnesium and argon injection.

Inclusions in the copper were investigated for the shape and compositions by E.P.M.A.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 1

C.Z.: 669.2/.8

STUDIUL COMPUȘILOR DIN ZGURA I.S.P. PRELUCRATĂ ÎN CUPTORUL ELECTRIC ÎN VEDEREA STABILIRII GRADULUI DE REDUCERE A FIERULUI

RODICA APOSTOLESCU, LUCIA TOCACI *

În funcție de compușii fazali din zgura I.S.P. se obțin date privind recuperarea unor metale. Pe baza diagramelor de echilibru s-a stabilit temperatura de formare a mineralelor la 650°C.

Utilizarea ca materie primă a zgurilor din metalurgia neferoasă, este astăzi adoptată pe plan mondial. Din zgură se pot recupera metale utile ca zinc, plumb, cupru, chiar și fier, iar restul urmînd a fi valorificat în industria materialelor de construcții.

Procedeul I.S.P. de prelucrare a concentratelor plumbo-zincoase cu conținuturi relativ ridicate de cupru ~ 2,5% Cu, conduce la obținerea unor zguri cu conținut ridicat de cupru 1—1,2% Cu.

Cuprul se află în zgură sub formă de sulfuri și poate fi recuperat ca mate sărace.

Sulfura de fier se formează din reacția dintre sulfura de zinc și cea de plumb, cu fierul metalic, iar conținuturile de Cu, Pb și Zn din mată depind de o reacție de tipul:

$$[FeS] + (MeO) = (FeO) + [MeS]$$

Cu cît concentrația de FeS este mai mare, cu atît va trece în mată o cantitate mai mare de metale.

Atmosfera reducătoare din mată, datorată prezenței cocsului din șarjă, favorizează reducerea oxizilor de fier din zgura prelucrată.

Unele cercetări au pus în evidență dependența dintre gradul de reducere a zincului și cel de oxido-reducere a fierului, funcție de consumul de cocs (fig. 1).

Reducerea zincului crește brusc, cu cît consumul de cocs crește de la 1,5 la 2%; reducerea fierului este însă continuă de la 1,5 la 3%.

Manuscris predat redacției la data de 8 iulie 1980
* Conf. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Catedra Metalurgia metalelor neferoase.

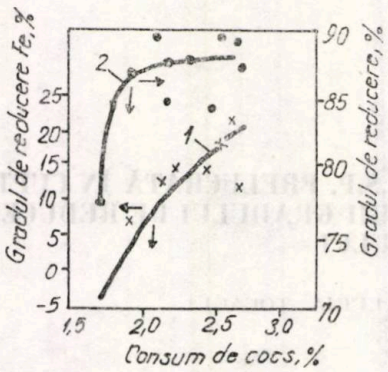


Fig. 1. Gradul de reducere al Fe (1) şi Zn (2) în funcţie de consumul de cocs

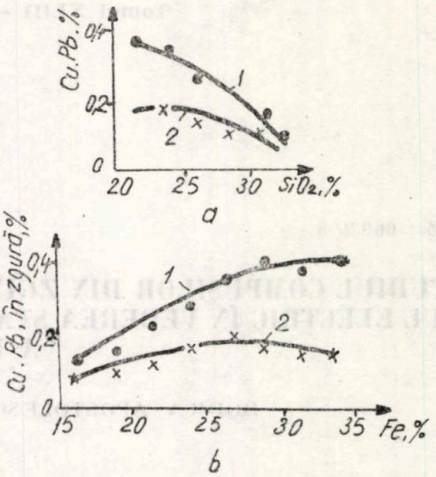


Fig. 2. Dependenţa conţinutului de Cu (1) şi Pb (2) în zguri în funcţie de conţinutul de SiO^2 (a) şi Fe (b) în acestea.

Variaţia cuprului şi a plumbului este funcţie de conţinutul de fier şi SiO_2; se constată o creştere a conţinutului de cupru, în timp ce plumbul rămîne constant, între 15 şi 35% (fig. 2).

Analiza fazică a zgurilor I.S.P. a evidenţiat că zincul apare în special ca sulfură (ZnS), în proporţie de 62—65%, ca ferit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) circa 20—22%, oxid (ZnO), 6—7% şi silicat ($ZnO \cdot SiO_2$), circa 5%. Compuşii obţinuţi la temperaturi de 1350—1400°C la topire în cuptorul electric, se reduc la zinc metalic, prin volatilizare.

Fierul metalic rezultat prin reducerea oxizilor de fier, are rol hotărîtor asupra extracţiei zincului din sulfuri. Figura 3 arată dependenţa formării compuşilor de fier, de fierul total din zgură.

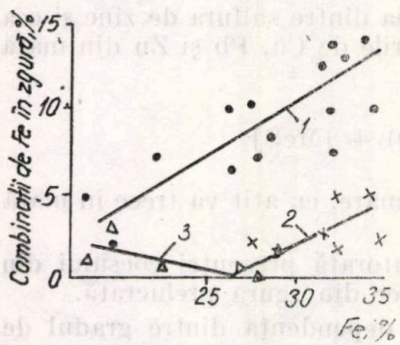


Fig. 3. Combinaţiile fierului în funcţie deconţinutul total de fier în zgire cu 2—5% Zn:
1 — Fe^2O^2; 2 — FeO; 3 — Fe^2O^2

Din diagrama 1 se deduce scăderea gradului de reducere a fierului, concomitent cu creşterea gradului de reducere a zincului; se face cu un consum mai mic de cocs, deci reacţiile la topire depind de conţinutul de FeS din zgură. Cu cît creşte conţinutul de zinc din zgură circa 8—10%, cu atît practic apariţia FeS este imposibilă. La un procent de 5% Zn, apar granule de FeS, iar la un conţinut de 2% Zn apar cantităţi mici.

Plumbul din zgură apare sub formă de oxizi, feriţi şi silicaţi şi sporadic sulfat.

Cuprul din zgură I.S.P. este reprezentat cu Cu_2S. Diagrama din fig. 2 arată dependenţa conţinutului de cupru şi plumb în funcţie de conţinutul de SiO_2 şi fier. Conţinutul de fier optim pentru obţinerea celor mai ridicate valori de Cu şi Pb, este cuprins între 27—35% Fe. De asemenea, conţinutul de SiO_2 trebuie să fie cît mai scăzut.

Prezenţa în topitură a Cu_2S şi FeS, favorizează trecerea cuprului din zgură în mată.

Trecerea metalelor din zgură în mată este condiţionată de FeS cu cît va fi mai mare concentraţia de FeS din mată, cu atît procentul oxizi metalici din zgură va fi mai mic.

Zgura I.S.P. analizată microscopic, are compoziţia chimică din tabelul 1.

Tabelul 1

Al_2O_3 %	SiO_2 %	FeO %	CaO %	Cu %	Pb %	Zn %
2,34— 2,20	1,74	34,2— 43	17,43	0,84— 0,85	1,1— 1,7	6,46— 7

La microscop s-au identificat: pirotina (FeS) fig. 4; 5. Magnetitul (Fe_3O_4) este sporadic. Silicaţii reprezentaţi de Fayalit (Fe_2SiO_4), Hedembergit ($CaFeSi_2O_5$) şi Anortit ($Al_2Si_2O_5$), fig. 6; 7; 8, evidenţiază silicaţii în secţiuni lustruite, iar fig. 9, în secţiuni subţiri.

Calcozina (Cu_2S) apare în fig. 10; 11, iar cuprul metalic în fig. 12. Blenda (ZnS) în fig. 13; 14.

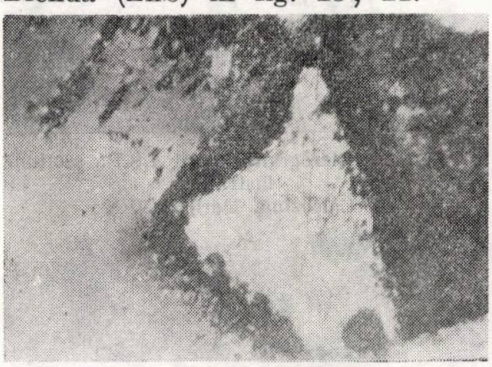


Fig. 4. Micrografia zgurii I.S.P., secţiune lustruită.
Pirotină, calcozină. Mărire 160 X

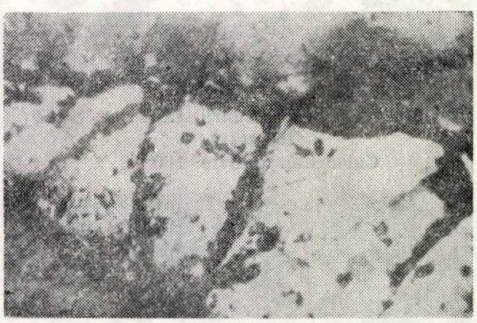


Fig. 5. Micrografia zgurii I.S.P. ,secţiune lustruită.
Pirotină, Mărire 160 X

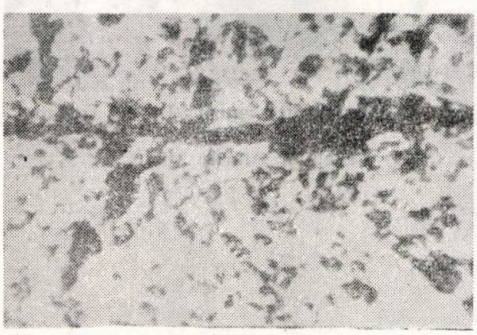


Fig. 6. Micrografia zgurii I.S.P., secţiune lustruită.
Minerale de cupru, silicaţi. Mărire 160 X.

Fig. 7. Micrografia zgurii I.S.P., secţiune subţire.
Fayalit. Mărire 160 X (2nicoli)

Fig. 8. Micrografia zgurii .I.S.P., Secțiune subțire.
Fayalit, hedemebergit și anortit. Mărire 160 X (1 nicol)

Fig. 9. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune subțire.
Fayalit, hedembergit ,minerale metalice. Mărire 160 X (1 nicol)

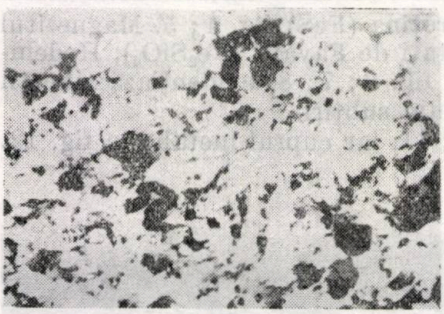


Fig. 10. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune lustruită.
Calcozină. Mărire 160 X

Fig. 11. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune lustruită.
Calcozină. Mărire 160 X

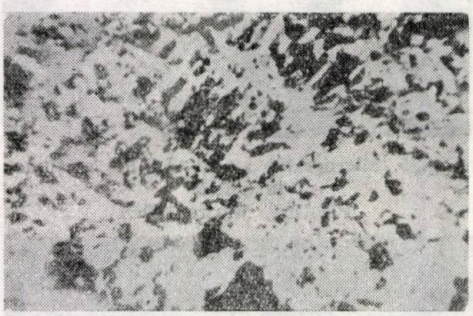


Fig. 12. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune lustruită.
Cupru metalic. Mărire 160 X

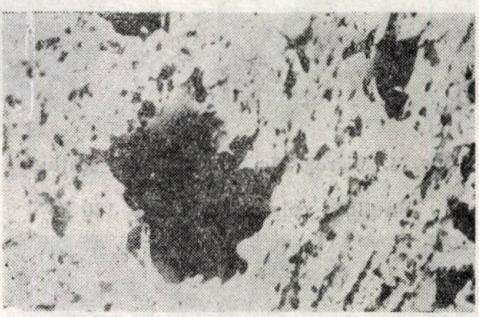


Fig. 13. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune lustruită.
Blendă. Mărire 160 X

Fig. 14. Micrografia zgurii I.S.P., secțiune lustruită.
Blendă. Mărire 160 X

Structurile acestor zguri sînt caracterizate de apariția de cristale alungite, cu texturi paralele sau concrescute în țesături.

Formarea silicaților în zgură pune în discuție aspecte predominante fundamentale, legate de cristalizarea din topituri. Olivinele și piroxenii pot cristaliza simultan, conducînd la îmbogățirea lichidelor în fier, față de magneziu.

În seria $CaFeSi_2O_2-FeSiO_3$, topiturile se îmbogățesc în fier în raport de calciu.

Fayalitul apare în zguri, fiind echivalentul stabil al $FeSiO_3$.

Un conținut de FeO antrenează o cantitate mai mare de cupru în zgură. Raportat la FeO, procentele de SiO_2 și Al_2O_3 trebuie să fie simțitor scăzute, în limitele care să ajute la trecerea cuprului în zgură.

Apariția unor procente de anortit este în concordanță cu procentele scăzute de cupru din zgură, cu procente mici de FeO și simțitor ridicate de SiO_2 și Al_2O_3. Componenții au indicat o temperatură de formare de 1250°C.

În concluzie, în funcție de metalele inițiale, se alege varianta de prelucrare a zgurilor I.S.P.

În funcție de compușii fazali din zgură, se obțin randamente de recuperare optime a metalelor din zgurile I.S.P., prelucrate în faza a II-a în cuptorul electric în atmosferă reducătoare.

BIBLIOGRAFIE

[1] *Oprea Fl.*, Procedee speciale. București. Editura tehnică 1975.
[2] *Oprea Fl.*, Teoria proceselor metalurgice. București, Editura didactică și pedagogică 1966.
[3] *Winchelul A, N,,* Elements of optical mineralogy an introduction to microscopic petrology. London, 1958.
[4] *Apostolescu Rodica*, ș.a., Studiul mineralelor din zgurile neferoase de la Baia Mare în vederea valorificării lor în industrie. Revista Materiale de construcții. Vol. I, 1975.

L'étude des composents des scories I.S.P. traitées dans le four à/arc électrique, pour établir le degré de réduction du fer

En fonction des composents fasales des scories I.S.P., on obtient des résultats sur la récuperation des metals. À la base des diagrammes d'équilibre on établit la température de formation des minéraux, à 650°C.

Structurile acestor zguri sînt caracterizate de apariția de cristale alungite, cu texturi paralele sau concrescute în țesături.

Formarea silicaților în zgură pune în discuție aspecte predominante fundamentale, legate de cristalizarea din topitură. Obținerea și prezența pot cristaliza simultan, condiționînd în mod esențial însușirile fierului, față de mangazin.

În acest $CaFeSi_2O_6$—$FeSiO_3$ topiturile se mențin în fier în raport de calciu.

Raționalizarea zgurii, fiind echivalentul stabil al $FeSiO_3$.

Un conținut de FeO autorizează o cantitate mai mare de cupru în zgură. Raportul la FeO, procentele de SiO_2 și Al_2O_3 trebuie să fie simplificate, în limitele care să ajute la trecerea cuprului în zgură.

Aparția unor procente de amorfă este în concordanță cu procentele scăzute de cupru din zgură, cu procente mici de FeO și simplificate de SiO_2 și Al_2O_3. Componenții au indicat o temperatură de formare de 1250°C.

În concluzie, în funcție de metalele inițiale, se alege varianta de prelucrare a zgurilor I.S.P.

În funcție de compoziția fazală din zgură, se obține randamente de recuperare optime a metalelor din zgurile I.S.P., prelucrate în fază 3-a în cuptorul electric în atmosferă reducătoare.

BIBLIOGRAFIE

[1] Opriș E., Procedee speciale. Itecuresti. Editura tehnică 1975.
[2] Opriș Fl., Teoria proceselor metalurgice. București. Editura didactică și pedagogică 1966.
[3] Mackay A., Z., Elements of optical mineralogy an introduction to microscopic petrology. London, 1958.
[4] Apostolescu Teodor, s.a., Studiul mineralelor din zgurile neferoase de la Baia Mare în vederea valorificării lor în industrie. Revista Materiale de construcții. Vol. I, 1972.

L'étude des composants des scories I.S.P. traitées dans le tour à arc électrique, pour établir le degré de réduction du fer

En fonction des composants lessées des scories I.S.P., on obtient des résultats sur la recuperation des metals. À la base des diagrammes d'équilibre on établi la température de formation des minérals, à 850°C.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE—METALURGIE

TOMUL XLIII NUMĂRUL 2 ANUL 1981
APRILIE — IUNIE

Editor: Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 14490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper trough ILEXIM import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest ROMANIA

Sumar

Summary

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

MATEMATICĂ

C.Z.: 519.214

POPULAȚII ALEATOARE ÎN ȘIRUL DE AȘTEPTARE AL UNUI SISTEM GENERAL DE AȘTEPTARE

PARASCHIV BALEA*

În sisteme de așteptare cu una sau cu n stații de servire se consideră : populațiile de intrare $(A_j, j \in N)$, populațiile de servire $(B_j, j \in N$ sau $B_j^{(i)}$, $i = 1, \ldots, n$; $j \in N)$ și populațiile de refuz $(C_j, j \in N)$ definite ca în [2] și populațiile de așteptare $(D_j, j \in N)$. Se dau două teoreme în care se arată că populația de așteptare D_j este complet determinată de populațiile A_j, B_j, (respectiv $B_j^{(i)}$, $i=1, \ldots, n$) și C_j și se scrie expresia lui D_j în funcție de A_j, B_j (respectiv $B_j^{(i)}$, $i=1, \ldots, n$) și C_j.

Considerăm un sistem general de așteptare care își începe activitatea la momentul $t_0 \geqslant 0$ cînd în șirul de așteptare sînt deja clienții populației inițiale ([1]) :

$$A_0 = \{x_i \overset{\xi_i^{(0)}}{\in} A_0 / i = 1, \ldots, n ; \ \xi_i^{(0)} \in N_0\}$$

Intrarea populațiilor de intrare ([2]) :

$$A_j = \{x_i \overset{\xi_i^{(j)}}{\in} A_j / i = 1, \ldots, n ; \ \xi_i^{(j)} \in N_0\}, \ (j \in N),$$

se face la momentele $t_1, \ldots, t_j, \ldots$; $T_j = t_j - t_{j-1} > 0$ pentru $j \in N$. A_j nu este obligatoriu populația clienților care intră toți în momentul t_j, ci poate fi populația formată din clienții care intră în sistem în intervalul $(t_{j-1}, t_j]$.

Populația de așteptare este :

$$D_j = \{x_i \overset{\rho_i^{(j)}}{\in} D_j / i = 1, \ldots, n ; \ \rho_i^{(j)} \in N_0\}, \ (j \in N)$$

și este formată din totalitatea clienților care se află în șirul de așteptare la momentul t_j.

Manuscris predat redacției la data de 14 martie 1980
* Lector, Catedra Matematici III.

Procesul de așteptare în intervalul de timp $[0, T]$ este un proces tridimensional, discret și separabil ([2]):

$$U(t) = \{X(t), Y(t), Z(t); 0 \leqslant t \leqslant T\},$$

unde:

$X(t)$ reprezintă numărul de clienți care au intrat în sistem pînă în momentul t,

$Y(t)$ reprezintă numărul de clienți serviți de sistem pînă în momentul t(inclusiv cei în curs de servire),

$Z(t)$ reprezintă numărul de clienți refuzați de sistem pînă în momentul t.

Procesul stochastic $\{W(t), t \geqslant 0\}$ unde:

$$W(t) = X(t) - Y(t) - Z(t) \geqslant 0,$$

$W(t)$ reprezentînd numărul de clienți din șirul de așteptare la momentul t, este procesul cozii sau procesul șirului de așteptare.

Sisteme de așteptare cu o singură stație de servire. Considerăm un sistem de așteptare cu o stație de servire S care își începe activitatea la momentul t_0' $(t_0 \leqslant t_0')$, populația de servire inițială fiind $B_0 = \Phi$. Intrarea populațiilor de servire ([2]):

$$B_j = \{x_i^{\eta_i^{(j)}} \in B_j / i = 1, \ldots, n; \quad \eta_i^{(j)} \in N_0\}, \ (j \in N)$$

în stația S se face la momentele $t_1', \ldots, t_j', \ldots$ Servirea populației B_j se face în intervalul de timp $[t_j', t_{j+1}')$ de lungime $T_j' = t_{j+1}' - t_j' > 0$.

Refuzul clienților începe la momentul t_0'' $(t_0 \leqslant t_0'')$, populația de refuz inițială fiind $C_0 = \Phi$. Populațiile de refuz:

$$C_j = \{x_i^{\zeta_i^{(j)}} \in C_j / i = 1, \ldots, n; \quad \zeta_i^{(j)} \in N_0\}, \ (j \in N)$$

părăsesc sistemul la momentele $t_1'', \ldots, t_j'', \ldots$; $T_j'' = t_j'' - t_{j-1}'' > 0$. C_j este, în cazul cel mai general, populația clienților refuzați de sistem în intervalul $(t_{j-1}'', t_j'']$.

Teorema 1. Populația de așteptare D_j este complet determinată de populațiile: A_j (de intrare), B_j (de servire) și C_j (de refuz) pentru orice $j \in N_0$ și anume:

$$\begin{cases} D_0 = A_0 \\ D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j_1} A_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_2} B_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_3} C_k\right), \quad (j \in N) \end{cases}$$

unde:

j_1 este numărul populațiilor A_j care au intrat în sistem pînă în momentul t_j,

j_2 este numărul populațiilor B_j care au intrat în stația S (la servire) pînă în momentul t_j,

j_3 este numărul populațiilor C_j refuzate pînă în momentul t_j.

Operația notată prin $\cup$ este asocierea populațiilor introdusă în [1].

Demonstrație: Evident, $D_0 = A_0$.

$$D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j} A'_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j} B'_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j} C'_k\right), \quad (j \in N)$$

unde:

$$A'_k = \begin{cases} A_{k_1}\ (k_1 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ intră în sistem populația } A_{k_1}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu intră în sistem nici o populație,} \end{cases}$$

$$B'_k = \begin{cases} B_{k_2}\ (k_2 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ intră la servire populația } B_{k_2}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu intră la servire nici o populație,} \end{cases}$$

$$C'_k = \begin{cases} C_{k_3}\ (k_3 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ este refuzată populația } C_{k_3}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu este refuzată nici o populație.} \end{cases}$$

Dar:

$\bigcup_{k=1}^{j} A'_k = \bigcup_{k=1}^{j_1} A_k$ este asocierea tuturor populațiilor de intrare intrate în sistem pînă în momentul t_j,

$\bigcup_{k=1}^{j} B'_k = \bigcup_{k=1}^{j_2} B_k$ este asocierea tuturor populațiilor de servire care au intrat la servire pînă în momentul t_j,

$\bigcup_{k=1}^{j} C'_k = \bigcup_{k=1}^{j_2} C_k$ este asocierea tuturor populațiilor de refuz refuzate pînă în momentul t_j

și deci:

$$D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j_1} A_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_2} B_k\right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_3} C_k\right), \quad (j \in N).$$

Observație: Chiar dacă populațiile de intrare $A_k (k = 1, \ldots, j)$ nu sînt asociabile deoarece asocierea lor:

$$\bigcup_{k=1}^{j_1} A_k$$

ar depăși capacitatea maximă a cozii, populația de așteptare D_j există întotdeauna, ea conținînd doar o parte dintre clienții care au intrat în sistem pînă în momentul t_j și anume pe cei care nu au fost refuzați și nici nu au intrat încă la servire. Dealtfel, în sistemele de așteptare concrete, proiectarea capacității de servire și a eventualului refuz se face în funcție de populațiile de intrare A_j, de capacitatea șirului de așteptare, de timpul de așteptare în șir, de disciplina de așteptare etc.

Sisteme de așteptare cu mai multe stații de servire. Considerăm un sistem de așteptare care are n stații de servire specializate care lucrează în paralel. Stația S_i $(i = 1, \ldots, n)$ servește numai clienți de tipul i. Presupunem că intrarea la servire se face în ordinea sosirii.

Stația $S_i (i = 1, \ldots, n)$ își începe activitatea la momentul $t_0^{(i)}$ $(t_0 \leqslant t_0^{(i)})$, populațiile de servire inițiale în fiecare stație fiind $B_0^{(i)} = \Phi$. La momentele $t_1^{(i)}, \ldots, t_j^{(i)}, \ldots$ intră la servire populațiile omogene de servire :

$$B_j^{(i)} = \{x_i \overset{\eta_i^{(j)}}{\in} B_j^{(i)} / \eta_i^{(j)} N_0\}, \ (i = 1, \ldots, n), \ (j \in N).$$

Refuzul clienților începe la momentul t_0'' $(t_0 < t_0'')$, populația de refuz inițială fiind $C_0 = \Phi$. Populațiile de refuz :

$$C_j = \{x_i \overset{\zeta_i^{(j)}}{\in} C_j / i = 1, \ldots, n ; \ \zeta_i^{(j)} \in N_0\}, \quad (j \in N)$$

părăsesc sistemul la momentele $t_1'', \ldots, t_j'', \ldots$

Notăm :

$$T_j = t_j - t_{j-1} > 0$$

intervalul de timp dintre intrarea în sistemul de așteptare a populațiilor de intrare A_{j-1} și A_j,

$$T_j^{(i)} = t_{j+1}^{(i)} - t_j^{(i)} > 0, \quad (i = 1, \ldots, n)$$

intervalul dintre momentele intrării la servire în stația S_i a populațiilor omogene de servire $B_j^{(i)}$ și $B_{j+1}^{(i)}$,

$$T_j'' = t_j'' - t_{j-1}'' > 0$$

intervalul de timp dintre momentele refuzării populațiilor de refuz C_{j-1} și C_j.

Teorema 2. Populația de așteptare D_j este complet determinată de populațiile : A_j (de intrare), $B_j^{(i)} (i = 1, \ldots, n)$ (de servire) și C_j (de refuz) pentru orice $j \in N$ și anume :

$$\begin{cases} D_0 = A_0 \\ \\ D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j_1} A_k \right) - \left(\bigcup_{i=1}^{n} \left(\bigcup_{k=1}^{j_2^{(i)}} B_k^{(i)} \right) \right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_3} C_k \right), (j \in N) \end{cases}$$

unde :

j_1 este numărul populațiilor A_j care au intrat în sistem pînă în momentul t_j,

$j_2^{(i)}$, $(i = 1, \ldots, n)$, este numărul populațiilor $B_j^{(i)}$ servite (sau în curs de servire) în stația S_i pînă în momentul t_j,

j_3 este numărul populațiilor C_j refuzate pînă în momentul t_j.

Demonstrație : Evident $D_0 = A_0$.

$$D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j} A'_k \right) - \left(\bigcup_{i=1}^{n} \left(\bigcup_{k=1}^{i} B'^{(i)}_k \right) \right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j} C'_k \right), \quad (j \in N)$$

unde :

$$A'_k = \begin{cases} A_{k_1} (k_1 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ intră în sistem populația } A_{k_1}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu intră în sistem nici o populație,} \end{cases}$$

$$B'^{(i)}_k = \begin{cases} B^{(i)}_{k_2} (k_2 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ în stația } S_i \text{ intră la servire populația } B^{(i)}_{k_2}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu intră la servire în stația } S_i \text{ nici o populație,} \end{cases}$$

pentru $i = 1, \ldots, n$,

$$C'_k = \begin{cases} C_{k_3} (k_3 \leqslant k) & \text{dacă la momentul } t_k \text{ este refuzată populația } C_{k_3}, \\ \Phi & \text{dacă la momentul } t_k \text{ nu este refuzată nici o populație.} \end{cases}$$

Dar :

$$\bigcup_{k=1}^{j} A'_k = \bigcup_{k=1}^{j_1} A_k,$$

$$\bigcup_{k=1}^{j} B'^{(i)}_k = \bigcup_{k=1}^{j_2^{(i)}} B_k, \quad (i = 1, \ldots, n),$$

$$\bigcup_{k=1}^{j} C'_k = \bigcup_{k=1}^{j_3} C_k$$

și deci :

$$D_j = A_0 \cup \left(\bigcup_{k=1}^{j_1} A_k \right) - \left(\bigcup_{i=1}^{n} \left(\bigcup_{k=1}^{j_2^{(i)}} B^{(i)}_k \right) \right) - \left(\bigcup_{k=1}^{j_3} C_k \right).$$

BIBLIOGRAFIE

1. *Balea P.*, Bul. I.P.B., Seria Chimie — Metalurgie, Tom XLI, Nr. 4, 1979.
2. *Balea P.*, Studiul proceselor de așteptare folosind conceptul de populație aleatoare.
3. *Borovkov A.*, Veroiatnostnie protessi v teorii massovogo obslujivaniia, Nauka Fizmatlit, Moskva, 1972.
4. *Lee A. M.*, Teoria așteptării cu aplicații, Ed. Tehnică, București, 1976.
5. *Mihoc Gh., Ciucu G., Muja A.*, Modele matematice ale așteptării, Ed. Acad. R.S.R., București, 1973.

Random Populations in the Waiting Line of a General Queueing System

In queueing system with one or n serving stations is considered : the entrance populations (A_j, $j \in N$), the serving populations (B_j, $j \in N$ or $B_j^{(i)}$, $j \in N$, $i = 1, \ldots, n$) and refuse populations (C_j, $j \in N$), defined as in [2] and waiting populations (D_j, $j \in N$). Two theorems are given in which is shown that the waiting population D_j is completely determined by the populations A_j, B_j (respectively $B_j^{(i)}$) and C_j and the expression of D_j is written as a function of A_j, B_j (respectively $B_j^{(i)}$, $i = 1, \ldots, n$) and C_j.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 512.864.3

OBJETS INJECTIFS DANS LA CATÈGORIE ab(ξ) DES OBJETS GROUPES ABÈLIENS DANS UN TOPOS ÈLÈMENTAIRE

MIRCEA GEANĂU*

Dans cet ouvrage on montre que Ω^C est un objet injectif dans $ab(\xi)$ et que le foncteur h_Ω transforme les intersections dans des somme fibrées. On montre aussi que Ω muni par le morphisme d'intersection Λ est un démigroupe commutatif.

Dans cet article on étudie les proprietés des objets injectifs dans la categorie abélienne $ab(\xi)$ des objets groupes abéliennes dans un topos élémentaire.

Définition. On apelle topos élémentaire, une catégorie ξ qui vérifie les conditions suivantes :

(i) ξ a des limites projectives finies $\Leftrightarrow \xi$ a des produits fibrés et un objet final 1.

(ii) Pour tout objet $X \in |\xi|$, on a un foncteur exponentiel $(\ )^X : \xi \to \xi$ qui est adjoint à droite au foncteur $(\ )$ à X.

(iii) ξ a un sousobjet classifiant, c'est-à-dire il existe un objet Ω et un morphisme $v : 1 \hookrightarrow \Omega$ tel que, quelque soit $A \in |\xi|$ et le sousobjet $A' \overset{i}{\hookrightarrow} A$, il y a un seul morphisme $\varphi_i : A \to \Omega$ tel que le diagramme suivant soit un produit fibré :

$$\begin{array}{ccc} A' & \longrightarrow & 1 \\ {\scriptstyle i}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle v} \\ A & \xrightarrow[\varphi i]{} & \Omega \end{array}$$

Exemple : Le topos des ensembles, le topos des préfaisceaux, le topos des G — objets à gauche, où G est un objet groupe.

Proposition 1. Quelque soit l'objet C de la catégorie $ab(\xi)$, Ω^C est un objet injectif dans la categorie $ab(\xi)$.

Démonstration. Dans [4] nous avons démontré que Ω est un objet injectif dans $ab(\xi)$. Pour montrer que Ω^C est un objet injectif, il faut démontrer que pour tout monomorphisme $i : A \hookrightarrow B$ dans $ab(\xi)$, l'appli-

Ouvrage reçu à la rédaction 19 novembre 1980

* Lecteur, Chaire de Mathématique

cation canonique $\mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(i, \Omega^C)$: $\mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(B, \Omega^C) \to \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(A, \Omega^C)$ est un epimorphisme. Pour cela, il suffit de considérer le diagramme commutatif suivant :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(B, \Omega^C) & \longrightarrow & \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(A, \Omega^C) \\ \downarrow \wr & & \downarrow \wr \\ \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(B \times C, \Omega) & \longrightarrow & \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(A \times C, \Omega) \end{array}$$

et il faut observer que $i \times 1_C : A \times C \to B \times C$ est un monomorphisme dans $ab(\xi)$.

Proposition 2. Dans la catégorie ab(ξ) le produit fibré

$$\begin{array}{ccc} A & \xrightarrow{i} & B \\ {\scriptstyle l}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle j} \\ C & \xrightarrow{k} & D \end{array}$$

induit dans *Ens* la somme fibrée suivante :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Sous}_{ab(\xi)}(D) & \xrightarrow{j^*} & \mathrm{Sous}_{ab(\xi)}(B) \\ {\scriptstyle k^*}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle i^*} \\ \mathrm{Sous}_{ab(\xi)}(C) & \xrightarrow{l^*} & \mathrm{Sous}_{ab(\xi)}(A) \end{array}$$

Démonstration. Parce que Sous est un foncteur contravariant il résulte que le diagramme est commutatif. Parce que i est un monomorphisme l'application i^* est surjective parce que quel que soit le sousobjet $m : A' \hookrightarrow A$ dans $ab(\xi)$ le diagramme suivant est un produit fibré dans $ab(\xi)$.

$$\begin{array}{ccc} A' & \xrightarrow{1_{A'}} & A' \\ {\scriptstyle m}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle im} \\ A & \xrightarrow{i} & B \end{array}$$

et par conséquent $A' \hookrightarrow A = i^*(A' \hookrightarrow B)$; on montre d'une manière analoque que les applications j^*, k^*, l^*, sont surjectives.

Nous allons montrer que quelque soit les applications $\lambda : \mathrm{Soub}_{ab(\xi)}(C) \to X$ et $\mu : \mathrm{Soub}_{ab(\xi)}(B) \to X$ telles que $\mu f^* = k^*$ il y a une seule application $\theta : \mathrm{Sous}(A) \to X$ telle que $\mu = \theta i^*$ et $\lambda = \theta l^*$. L'unicité de θ résulte du fait que i^* est un épimorphisme. Pour tout $m : A' \hookrightarrow A$ on a

$A' \overset{m}{\hookrightarrow} A = i^*(A' \overset{im}{\hookrightarrow} B)$ et $A' \overset{m}{\hookrightarrow} A = l^*(A' \overset{lm}{\hookrightarrow} C)$ d'où, si θ existe, il faut avoir nécessairement :

$$\theta(m) = \begin{cases} \theta i^*(im) = \mu(im) \\ \theta l^*(lm) = \lambda(lm) \end{cases}$$

Mais

$$\mu(A' \overset{im}{\hookrightarrow} B) = \mu j^*(A' \overset{jim}{\hookrightarrow} D) = \mu j^*(A' \overset{klm}{\hookrightarrow} D) = \lambda k^*(A' \overset{klm}{\hookrightarrow} D) = \lambda(A' \overset{lm}{\hookrightarrow} C)$$

et donc il faut définir θ par $\theta(m) = \mu(im) = \lambda(lm)$.

Il faut montrer que $\theta i^* = \mu$, c'est à dire quelque soit $n : B' \hookrightarrow B$ on a $\theta i^*(n) = \mu(n)$. Mais $\theta i^*(n) = \theta(f) = \mu(if) = \mu(n\rho)$ où f et ρ sont définis par le produit, fibré suivant

$$\begin{array}{ccc} A \cap B' & \xrightarrow{\rho} & B' \\ {\scriptstyle f}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle n} \\ A & \xrightarrow{i} & B \end{array}$$

Il reste de démontrer que $\mu(n) = \mu(n\rho)$. Mais $\mu(n\rho) = \mu j^*(jn\rho) = \lambda k^*(jn\rho)$ et du diagramme commutatif suivant où les rectangles sont des produits fibrés

$$\begin{array}{ccccccc} A \cap B' & \xrightarrow{1_{A\cap B'}} & A \cap B' & \xrightarrow{f} & A & \xrightarrow{l} & C \\ {\scriptstyle 1_{A\cap B'}}\downarrow & & \downarrow & & \downarrow{\scriptstyle i} & & \downarrow{\scriptstyle k} \\ A \cap B' & \xrightarrow{\rho} & B' & \xrightarrow{n} & B & \xrightarrow{j} & D \end{array}$$

il résulte que $\lambda k^*(jn\rho) = \lambda(lf) = \lambda k^*(jn) = \mu j^*(jn) = \mu(n)$ donc $\mu(n) = \mu(n\rho)$ et par conséquent $\theta i^* = \mu$.

Maintenant nous allons montrer que $\theta l^* = \lambda$, c'est-à-dire pour tout monomorphisme $r : C' \hookrightarrow C$, on a $\theta l^*(r) = \lambda(r)$. Mais $\theta l^*(r) = \theta(g) = \lambda(lg) = \lambda(r\gamma)$, où g et γ sont les morphismes définis par le produit fibré suivant

$$\begin{array}{ccc} A \cap C' & \xrightarrow{\gamma} & C' \\ {\scriptstyle g}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle r} \\ A & \xrightarrow{l} & C \end{array}$$

Il reste de démontrer que $\lambda(r) = \lambda(r\gamma)$. Mais $\lambda(r\gamma) = \lambda k^*(kr\gamma) = \mu j^*(kr\gamma)$ et du diagramme suivant où tout les rectangles sont des produits fibrés

$$\begin{array}{ccccccc} A \cap C' & \xrightarrow{1_{A\cap C'}} & A \cap C' & \xrightarrow{g} & A & \xrightarrow{i} & B \\ \downarrow{\scriptstyle 1_{A\cap C'}} & & \downarrow{\scriptstyle \gamma} & & \downarrow{\scriptstyle l} & & \downarrow{\scriptstyle j} \\ A \cap C' & \xrightarrow{\gamma} & C' & \longrightarrow & C & \xrightarrow{k} & D \end{array}$$

il résulte $\mu j^*(kr\gamma) = \mu(ig) = \mu j^*(kr) = \lambda k^*(kr) = \lambda(r)$ donc on obtient $\lambda(r) = \lambda(r\gamma)$ et par conséquent on $a_0 \theta l^* = \lambda$.

Corollaire : Le foncteur $h_\Omega : ab(\xi)^0 \to$ Ens transforme les intersections dans des sommes fibrées ; en général pour tout objet injectif Q de $ab(\xi)$ le foncteur h_Q transforme les intersections dans des sommes fibrées.

Démonstration. La première affirmation résulte de la proposition précédente et du fait que Sous $\approx h_\Omega$. Si Q est un objet injectif alors le monomorphisme singleton $\{.\}_Q : Q \to \Omega^Q$ qui est un homomorphisme est retractable et donc le monomorphisme fonctoriel $\{.\}_Q : h_Q \to h^{\Omega^Q}$ est aussi intersections dans des sommes fibrés. Mais $\mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(-, \Omega^Q) \approx \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}((-) \times Q, \Omega)$ et le foncteur $(-) \times Q$ conserve les intersections en général (quelque soit $Q \in |\xi|$) ; alors la deuxième affirmation résulte de la première affirmation.

Proposition 3. Dans la catégorie $ab(\xi)$ le diagramme

$$\begin{array}{ccc} A & \longrightarrow & B \\ \downarrow & & \downarrow \\ C & \longrightarrow & D \end{array}$$

est un produit fibré si et seulement si pour tout objet injectif Q dans $ab(\xi)$ le diagramme

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(D, Q) & \longrightarrow & \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(B, Q) \\ \downarrow & & \downarrow \\ \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(C, Q) & \longrightarrow & \mathrm{Hom}_{ab(\xi)}(A, Q) \end{array}$$

est une somme fibré.

Démonstration. La nécessité résulte du corollaire précédent. Pour démontrer la suffisance, d'abord il faut observer que si $u, v : A \to B$ sont deux morphismes dans $ab(\xi)$ tels que $h_Q(u) = h_Q(v)$ pour tout objet injectif Q dans $ab(\xi)$ alors $u = v$; en effet si on considère le monomorphisme $B \hookrightarrow Q$ où Q est un objet injectif dans $ab(\xi)$, alors $iu = h_Q(u)i = h_Q(v)i = iv$, d'où il résulte que $u = v$. Donc il résulte que si $u : A \to B$ est un morphisme dans $ab(\xi)$ tel que $h_Q(u)$ est un isomorphisme pour tout objet injectif $Q \in |ab(\xi)|$ alors u est un isomorphisme ; en effet on vérifie aisément que u est un bimorphisme donc est un isomorphisme. Si dans $ab(\xi)$ on considère le produit fibré

$$\begin{array}{ccc} P & \longrightarrow & B \\ \downarrow & & \downarrow \\ C & \longrightarrow & D \end{array}$$

il résulte un morphisme $u : A \to P$ ayant la propriété que pour tout objet injectif Q dans $ab(\xi)$, $h_Q(u)$ est un isomorphisme d'où en vertu de l'observation antérieure il résulte que u est un isomorphisme et donc le rectangle

$$\begin{array}{ccc} A & \longrightarrow & B \\ \downarrow & & \downarrow \\ C & \longrightarrow & D \end{array}$$

est un produit fibré.

Parce que Ω est un objet injectif dans $ab(\xi)$ il serait intéressant d'étudier la structure dont on peut munir Ω et le morphisme d'intersection $\Lambda : \Omega \times \Omega \to \Omega$. La réponse à cette question sera donné par la proposition suivante :

Proposition 4. Dans tout topos élémentaire ξ différent du topos trivial (à un seul objet et un seul morphisme) (Ω, Λ) est un demigroupe commutatif.

Démonstration. On sait que le morphisme d'intersection $\Lambda : \Omega \times \Omega \to \Omega$ est le morphisme caractéristique du $< v, v > : 1 \to \Omega \times \Omega$.

Pour tout objet $X \in |\xi|$ on a une relation d'ordre Λ_X sur $\mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega)$ induite par l'ordre de $(\mathrm{Sous}(X), \leqslant)$ par l'isomorphisme

$$\mathrm{Sous}(X) = \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega)$$

L'associativité et la commutativité du morphisme Λ résulte du fait que ceux-ci sont valables pour l'intersection des sous-objets.

Pour montrer que v est l'élément neutre du Ω, il faut vérifier que le diagramme suivant est commutatif

$$(*) \qquad \begin{array}{ccc} \Omega \times \Omega & \xrightarrow{v\omega_\Omega \times 1\omega} & \Omega \times \Omega \\ \uparrow{\scriptstyle \Delta_\Omega} & & \downarrow{\scriptstyle \Lambda} \\ \Omega & \xrightarrow{1_\Omega} & \Omega \end{array}$$

(ω_Ω est l'unique morphisme $\Omega \to 1$ et Δ_Ω le morphisme diagonal de Ω). Pour cela il suffit que pour tout objet $X \in |\xi|$ le diagramme suivant soit commutatif :

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \times \mathrm{Hom}_\xi(X, r) & \xrightarrow{\overline{v\omega_\Omega \times 1\omega}(X)} & \mathrm{Hom}_\xi(X, r) \times \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \\ \downarrow{\scriptstyle \overline{\Delta}_\Omega(X)} & & \downarrow{\scriptstyle \overline{\Lambda}(X)} \\ \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) & \xrightarrow{\overline{1}_\Omega(X)} & \mathrm{Hom}_\xi(X, r) \end{array}$$

Soit $\alpha \in \mathrm{Hom}\ (X, \Omega)$; alors on a l'égalité

$$\overline{\Lambda}(X) \cdot \overline{v\omega_\Omega \times 1_\Omega}(X) . \overline{\Delta_\Omega}(X)(\alpha) = \overline{\Lambda}(X) \cdot \overline{v\omega_\Omega \times 1_\Omega}(X)(\alpha, \alpha) =$$

$$= \overline{\Lambda}(X)(v\omega_\Omega\, \alpha, \alpha) = v\omega_\Omega\, \alpha\, \Lambda\, \alpha = (v\omega_\Omega\, \Lambda\, 1_\Omega)\alpha = 1_\Omega \cdot \alpha = \alpha$$

ce qui montre que le diagramme (*) est commutatif. Nous allons montrer qu'il n'existe aucun morphisme $a : \Omega \to \Omega$ tel que le diagramme suivant soit commutatif :

$$\begin{array}{ccc} \Omega \times \Omega & \xrightarrow{a \times 1_\Omega} & \Omega \times \Omega \\ \uparrow{\scriptstyle \Delta_\Omega} & & \downarrow{\scriptstyle \Lambda} \\ \Omega & \xrightarrow{v\omega_\Omega} & \Omega \end{array}$$

En effet si un tel morphisme existe, alors de la commutativité du diagramme au dessus il résulte le diagramme commutatif suivant

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \times \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) & \xrightarrow{\overline{a \times 1_\Omega}(X)} & \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \times \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \\ \uparrow{\scriptstyle \overline{\Delta_\Omega}(X)} & & \downarrow{\scriptstyle \overline{\Lambda}(X)} \\ \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) & \xrightarrow{\overline{v\omega_\Omega}(X)} & \mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega) \end{array}$$

ce qui aurait comme conséquence la valabilité de l'égalité $(\overline{\Lambda}(X) \cdot \overline{a \times 1_\Omega}(X) \cdot \overline{\Delta_\Omega}(X))(\alpha) = \overline{v\omega_\Omega}(X)(\alpha)$, c'est-à-dire $a\alpha\Lambda\alpha = (a\Lambda 1_\Omega)\alpha = v\omega_\Omega\,\alpha = v\omega_X$ ce qui n'est pas possible parce que $v\omega_X$ est le plus grand élément de l'ensemble $\mathrm{Hom}_\xi(X, \Omega)$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *P. T. Johnstone*, Topos theory. Academic Press 1978.
[2] *I. Bucur, A. Deleanu*, Introduction to the theory of categories and functors. John Wiley § Sons.
[3] *Al. Radu*, Quelques catégories cartésiennes remarquables. Analele Ştiinţifice ale Universităţii „Al. I. Cuza" Iaşi — Tomul XXV — 1979.f.l.
[4] *M. Geanău*, Cohomologie abélienne dans un topos élémentaire. Bulletin de la Societé des sciences Mathématiques. (Va apparaître).

Obiecte injective în categoria ab(ξ)a obiectelor grupuri abeliene într-un topos elementar

În această lucrare se arată că Ω^C este obiect injectiv în $ab(\xi)$ şi că functorul $h\Omega$ transformă intersecţiile în sume fibrate. De asemenea se arată că Ω dotat cu morfismul de intersecţie Λ este semigrup comutativ.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 547.923/.924+547.564.6

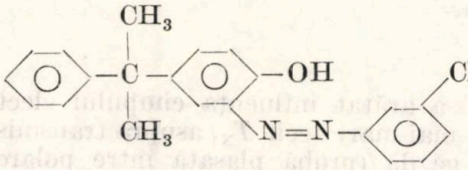
FILTRU DE CULOARE REALIZAT CU MIXTURA COLESTERICĂ BINARĂ COMPENSATĂ ȘI COLORANT AZOIC DERIVAT AL CUMILFENOLULUI

ELENA POPA, IULIANA CUCULESCU, RODICA BENA*

Este prezentat un studiu asupra efectului de culoare observat la nematizarea unei mixturi colesterice binare compensate în prezența unui colorant azoic derivat de la cumilfenol.

Apariția efectului de culoare ca rezultat al interacției oaspete-gazdă în mixturi colesterice compensate, prezintă unele particularități față de efectul de culoare care se realizează introducînd coloranți în cristale lichide nematice, sau în amestecuri de clorură de colesteril și nonanoat de colesteril [1—4]. Variația transmisiei în funcție de tensiunea aplicată este diferită la temperaturi mai mici sau mai mari decît temperatura de nematizare [4].

În această lucrare este prezentat un studiu asupra efectului de culoare observat la nematizarea unor probe ce conțin ca gazdă mixtura colesterică binară compensată: clorură de colesteril + laurat de colesteril 74 :26% molar, în care s-a introdus ca oaspete un colorant azoic derivat de la p—α— cumilfenol (DmT) de forma [5]:



[3-metil-2'hidroxi-5' (β-fenil) propil-azobenzen]

avînd absorbție în domeniul albastru al spectrului vizibil.

Celulele conținînd cristalul lichid gazdă amestecat cu colorantul oaspete în raportul 1 :100 în greutate (oaspete : gazdă), s-au preparat prin încapsularea substanțelor în structuri plan-paralele, cu electrozi transparenți de SnO_2. Termostatarea probelor s-a realizat într-un montaj electric, cu precizie de 0,5°C.

Măsurările de transmisie optică s-au efectuat utilizînd montajul din fig. 1. Observațiile microstructurale, ca și urmărirea proceselor de

Manuscris predat redacției la data de 16 decembrie 1980

*Asistent, Catedra Chimie organică; Șef lucrări dr.; Asistent, Catedra Fizică

nematizare în lumină integrală, s-au realizat plasînd proba pe masa unui microscop polarizant de tip IOR—MC 5 avînd ataşat un aparat fotografic şi o celulă foto-voltaică cuplată cu înregistrator automat pentru valoarea intensităţii luminii transmise. Studiile microscopice s-au efectuat între polaroizi la extincţie.

Amestecul colesteric studiat prezintă anizotropie dielectrică pozitivă. Temperatura sa de nematizare este de 28°C [9]; nematizarea poate avea loc şi la temperaturi mai mici sau mai mari decît temperatura de compensare (T_N), prin plasarea probei într-un cîmp electric variabil.

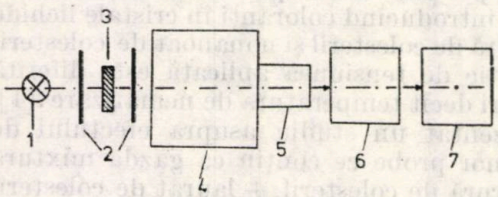


Fig. 1 — Montaj experimental
1 — bec de tungsten alimentat stabilizat; 2 — polaroizi; 3 — dispozitivul cuC.L.; 4 — monocromator SPM—2, 5 — fotomultiplicator; 6 — amplificator de semnal în c.c.; 7 — înregistrator automat.

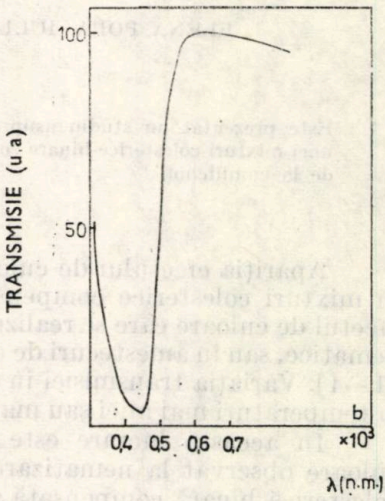


Fig. 2 — Spectrul în vizibil al DmT.

Într-un studiu anterior [6] s-a arătat influenţa cîmpului electric aplicat la temperaturi mai mici sau mai mari decît T_N, asupra transmisiei în cîmp electric prin colestericul gazdă (probă plasată între polaroizi paraleli) în cursul procesului de nematizare. Observarea modificărilor texturii probei în cursul nematizării, efectuată la microscop în lumină polarizată, arată că la temperaturi sub 29°C, proba adoptă o textură homeotropă cu amprente, din care are loc nematizarea direct prin desrăsucirea elicei colesterice. Peste 29°C, colestericul adoptă spontan o textură conic focală, apoi o textură homeotropă cu amprente; nematizarea are loc după ce axa elicei colesterice se înclină paralel cu planul electrozilor.

Măsurătorile de transmisie s-au înregistrat la 450 nm, pentru a le compara cu cele făcute pentru mixtura cu colorantul-oaspete.

Utilizarea în calitate de oaspete în mixtura colesterică studiată a colorantului azoic al *p*-ζ,cumilfenolului (DmT) determină atît o modifi-

care a transmisiei în cîmp electric prin probe în timpul nematizării [7], cît și colorarea în verde strălucitor a mixturii.

În fig. 2 este redat spectrul electronic de transmisie al colorantului azoic obținut din *m*-toluidină și cumilfenol, utilizat ca oaspete pentru mixtura gazdă colesterică compensată.

Spectrele de transmisie s-au înregistrat cu ajutorul montajului experimental din fig. 1. Prin probele introduse într-un cuptoraș transparent termostatat și plasate între polaroizi, s-a trimis lumina integrală de la un bec de tungsten de 30 W. Prin monocromator s-a analizat spectral lumina transmisă de sistem, semnalul fiind înregistrat automat și prelucrat prin împărțire la spectrul obținut în absența probei, în condiții similare.

După cum se observă din fig. 2, minimul transmisiei în spectrul vizibil pentru colorantul azoic se găsește la aprox. 450 nm, ceea ce corespunde lungimii de undă la care acesta prezintă un maxim de absorbție [5].

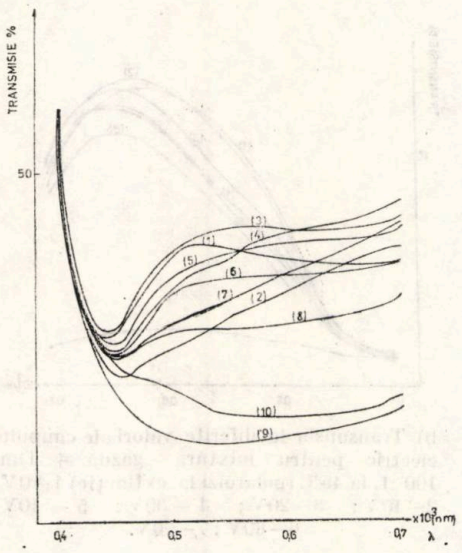


Fig. 3 — Variația transmisiei la diferite temperaturi pentru amestecul colesteric gazdă + Dmt 100 : 1 (polaroizi paraleli) 1—55°C; 2 — 52°C; 3 — 48°C; 4 — 45°C; 5—42°C; 6—38,5°C; 7 — 5°C; 8— 2°C; 9—29,5°C; 10—27°C.

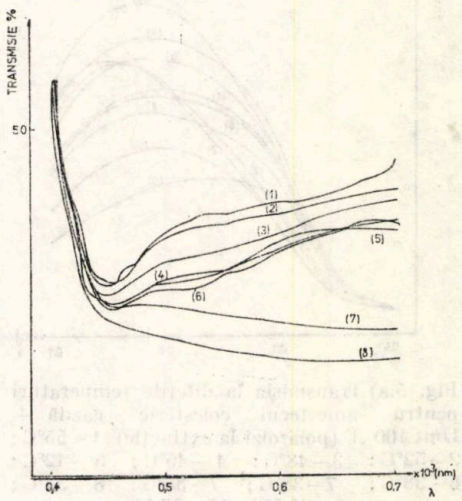


Fig. 4 — Variația transmisiei la diferite valori ale cîmpului electric pentru mixtura gazdă + Dmt 100 :1; t = 45°C; 1—0 V; 2—10 V; 302—V; 4—30 V; 5—40 V; 6—50V' 7—60 V; 8—70 V;

În fig. 3 sînt redate spectrele celulelor cu colorant-oaspete, la diferite temperaturi, probele fiind plasate între polaroizi cu axele principale paralele (A||P). Celulele utilizate au avut o grosime suficient de mare astfel încît nu au fost nematizate prin aplicarea unor tensiuni uzuale, fiind studiată o fază preliminară a procesului de nematizare.

Din fig. 3 se poate observa că, la temperaturi mai scăzute decît temperatura de nematizare (29°C), minimul transmisiei este puțin accentuat. La peste 29° apare un minim plasat la 450 nm, care se deplasează către lungimi de undă mai mici, odată cu creșterea temperaturii. Colorarea cea mai intensă a probei apare la 45°C.

În fig. 4 sînt redate spectrele aceloraşi probe pentru diferite cîmpuri electrice aplicate la 45°C, temperatura pentru care efectul de colorare este cel mai intens. Din această figură observăm că minimul de la 450 nm dispare peste 70 V.

Spectrele trasate în funcţie de temperatură şi de cîmp între polaroizi la extincţie (fig. 5) pun în evidenţă variaţia birefringenţei.

Dispozitivele opto-electrice cu interacţie oaspete gazdă pot oferi un contrast convenabil şi în lumină nepolarizată [1]. Acest lucru a fost verificat şi în cazul dispozitivelor noastre.

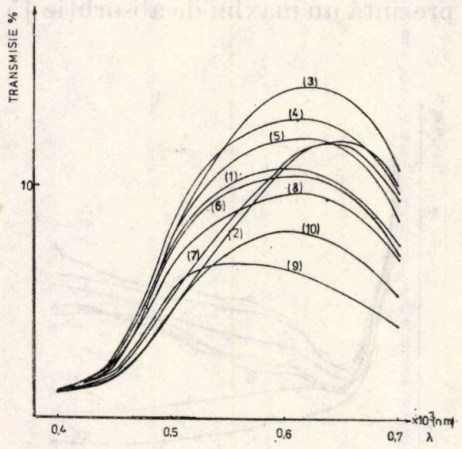
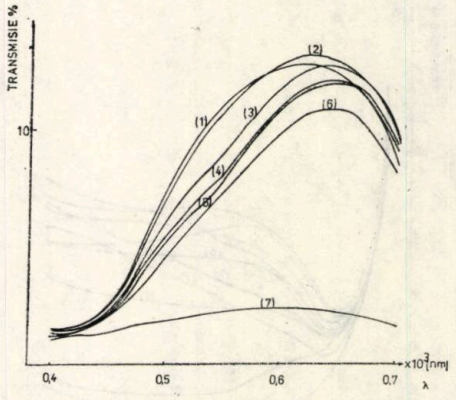


Fig. 5.a) Transmisia la diferite temperaturi pentru amestecul colesteric gazdă + Dmt 100 :1 (polaroizi la extincţie) 1—55°C; 2—52°C; 3—48°C; 4—45°C; 5—42°C; 6—38°C; 7—38°C; 7—35°C; 8—32°C; 9—29,5°C; 10—27,5°C



b) Transmisia la diferite valori ale cîmpului electric pentru mixtura gazdă + Dmt 100 :1, la 45°C (polaroizi la extincţie) 1—0V; 2—10V; 3—20V; 4—30V; 5—40V; 6—60V; 7—70V.

În fig. 6 sînt redate curbele variaţiei transmisiei în funcţie de temperatură şi în funcţie de cîmpul electric aplicat (la 45°C) în lumină nepolarizată, pentru amestecul colesteric cu colorant-oaspete.

Curbele prezintă maxime bine conturate la 600 nm, ceea ce ilustrează clar existenţa efectului de culoare produs de oaspete.

Evoluţia spectrului cu cîmpul electric şi cu temperatura este impusă de mixtura gazdă, care nu prezintă maxime de absorbţie din domeniul vizibil [6].

În cazul utilizării colorantului-oaspete de la cumilfenol, s-a produs o scădere a transmisiei pentru cîmpurile la care în mixtura colesterică este rotită elicea colesterică la temperatura respectivă. Această scădere a transmisiei se datorează probabil modificării orientării colorantului, ceea ce face să crească absorbţia la cîmpurile respective, lărgind astfel intervalul de tensiune în care mixtura este colorată înainte de nematizare.

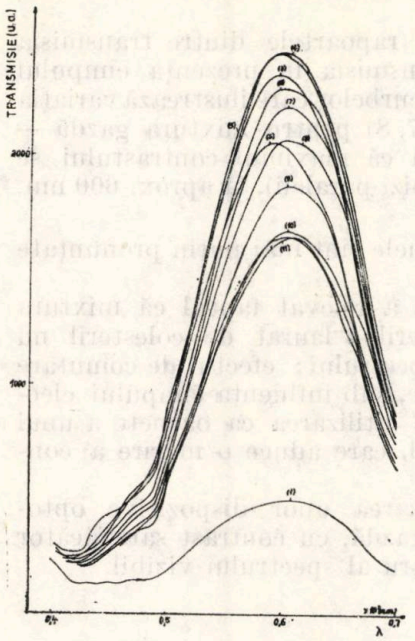
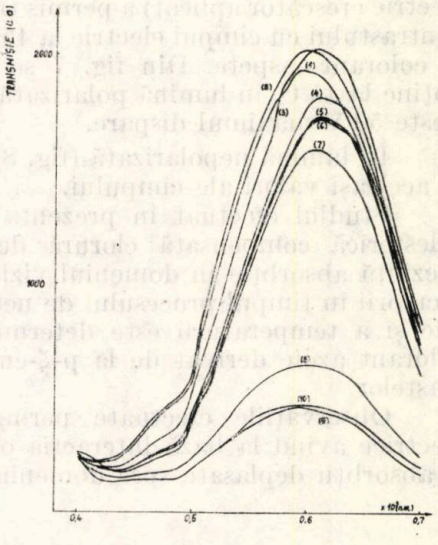


Fig. 6 — a) Variația transmisiei la diferite temperaturi pentru amestecul gazdă × Dmt 100 :1 (în lumină nepolarizată) 1—64°C ; 2—58°C ; 3—55°C ; 4—53°C ; 5—49°C ; 6—45°C ; 7—42,5°C ; 8—38,5°C ; 9—35°C ; 10—32°C, 11—30°C ; 12—28°C.



b) Variația transmisiei cu cîmpul electric aplicat pentru colesteric + Dmt 100 :1 (în lumină nepolarizată la t = 45°C ; 1—0V ; 2—10 V ; 3—20V ; 4—30V ; 5 —40V ; 6—50V, 7— 60V ; 8 — 70V ; 9 — 80V ; 10—100 V.

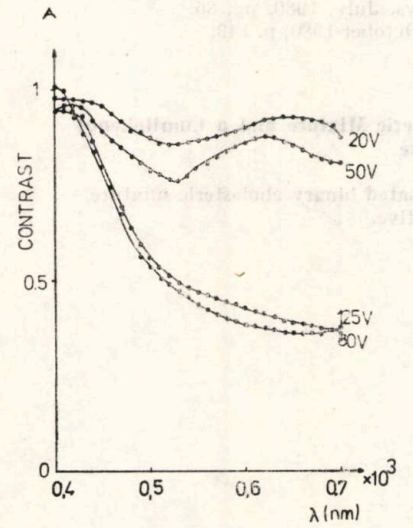


Fig. 7 — Contrastul la diferite valori ale cîmpului electric pentru colesteric + Dmt 100 : 1 (A||P) la 45°C.

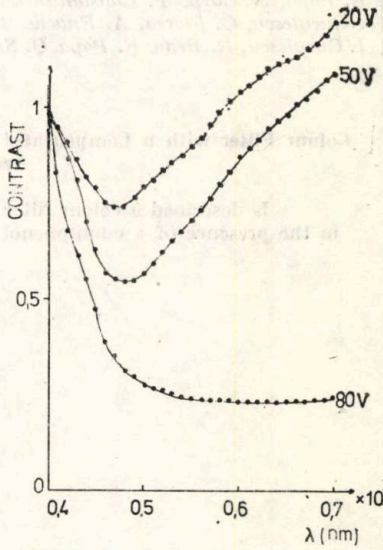


Fig. 8 — Variația contrastului la diferite valori ale cîmpului aplicat pentru colesteric + Dmt 100 :1 în lumină nepolarizată la 45°C.

Calcularea rapoartelor de contrast (rapoartele dintre transmisia dispozitivului în absența cîmpului și transmisia în prezența cîmpului electric crescător aplicat) a permis trasarea curbelor care ilustrează variația contrastului cu cîmpul electric la 45°C (fig. 7, 8) pentru mixtura gazdă + + colorant-oaspete. Din fig. 7 se observă că maximul contrastului se obține la 45°C, în lumină polarizată (polaroizi paraleli), la aprox. 600 nm. Peste 50 V maximul dispare.

În lumină nepolarizată (fig. 8) maximele sînt mai puțin pronunțate la aceleași valori ale cîmpului.

Studiul efectuat în prezenta lucrare a relevat faptul că mixtura colesterică compensată clorură de colesteril + laurat de colesteril nu prezintă absorbție în domeniul vizibil al spectrului; efectul de comutare a culorii în timpul procesului de nematizare, sub influența cîmpului electric și a temperaturii este determinat de utilizarea ca oaspete a unui colorant azoic derivat de la p-ζ-cumilfenol, care aduce o mărire a contrastelor.

Observațiile efectuate permit realizarea unor dispozitive optoelectrice avînd la bază interacția oaspete-gazdă, cu contrast satisfăcător și absorbții deplasate spre domeniul albastru al spectrului vizibil.

BIBLIOGRAFIE

[1] *D. L. White, G. N. Taylor*, Journ. of Appl. Phys. 45, 11, 1974.
[2] *T. Uchida, Y. Isoda, C. Shishido, M. Wada*, Electron and Commun in Japan — 55 C, 3, 1976.
[3] *T. Uchida, C. Shishido, H. Seki, M. Wada*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 34 (lett) 153, 1977.
[4] *I. Cuculescu, A. Enache, C. Florea, R. Iorgulescu*, Rev. Roum. Phys. 10, 1979.
[5] *E. Popa, N. Carp, T. Constantinescu*, Rev. de chimie — 30, 8, 733 (1979).
[6] *I. Cuculescu, C. Florea, A. Enache, I. Baciu*, Displays, July, 1980, pg. 86.
[7] *I. Cuculescu, R. Bena, E. Popa, O. Savin*, Displays, October 1980, p. 143.

Colour Filter with a Compensated Binary Cholesteric Mixture and a Cumilphenol Azo Dye Derivative

Is described a colour filter with a compensated binary cholesteric mixture, in the presence of a cumilphenol azo dye derivative.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 668.44
662.998
621.313.04

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PENTRU OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA UNEI PASTE CONDUCTIVE PE BAZĂ DE ARGINT ÎN TEHNOLOGIA DE ASAMBLARE A COMPONENTELOR OPTOELECTRONICE

A. STANCIU, P. OBREJA, S. NAN*

Este prezentată o metodă simplă pentru obținerea unei paste conductive prin mixarea unei rășini epoxidice cu pudră de argint, care poate fi folosită la lipirea structurilor în tehnologia de asamblare a dispozitivelor optoelectronice.

1. Introducere

În ultimul timp, pentru dispozitivele optoelectronice montarea dispozitivelor pe suporți se realizează prin lipire cu paste conductive. De obicei, o pastă conductivă este un sistem bicomponent format dintr-o rășină adezivă [1,2] și un metal în stare fin divizată [3] care asigură proprietățile electrice ale pastei.

În lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor privind realizarea unei paste conductive pe bază de argint-rășină epoxidică.

2. Rezultate experimentale

S-a experimentat obținerea unei paste conductive care să posede proprietăți adezive și conductive foarte bune, iar din punct de vedere chimic să fie cît mai puțin activă. În acest scop s-a ales metalul argint care prezintă conductibilitatea termică și electrică superioară, iar din punct de vedere chimic este cel mai puțin activ. Se prezintă în continuare principalii parametri fizici ai argintului [4]:

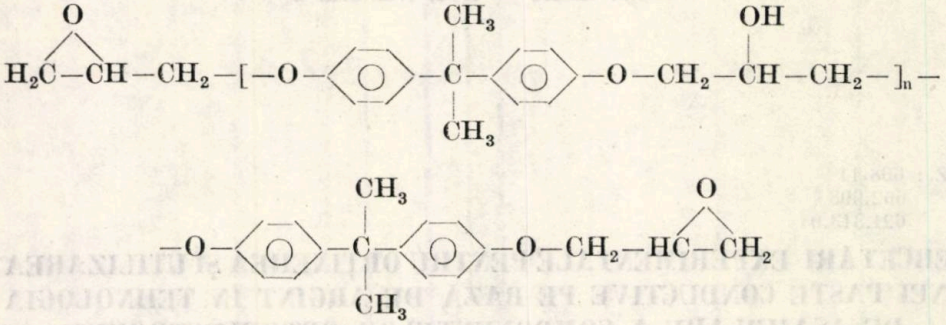
— masa atomică	107,8
— densitate la 20°C(g. cm^{-3})	10,54
— căldura specifică la 20°C (cal. $g^{-1}.grad^{-1}$)	0,056
— conductibilitatea termică la 100°C (cal. $cm^{-1}.s^{-1}.grad^{-1}$)	1,00
— rezistivitatea la 0°C ($\mu\Omega.cm$)	1,47
— conductibilitatea electrică (Hg = 1)	63,9
— temperatura de topire (°C)	960,5

Ca rășină epoxidică pentru mixaj s-a ales produsul de copoliadiție între 2,2-bis(4'-hidroxifenil) propan numit bisfenol A și epiclorhidrină,

Manuscris predat redacției la data de 9 iunie 1981

* Ing.; Cercet. chim.; Cercet. dr. fiz., Centrul de cercetare științifică și inginerie tehnologică pentru semiconductoare — București

cu formula generală :



unde n este gradul de copoliadiție. Ca întăritor se folosește trietilentetramina $(CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH_2)_2$ /5/.

Argintul a fost obținut sub formă de pulbere fină prin reducerea cationului de argint din soluția amoniacală de azotat de argint cu hidroxilamină. Pulberea de argint s-a încorporat în rășină epoxidică, amestecul s-a omogenizat timp de o oră, apoi proba a fost ținută timp de 30 minute la o presiune de 10^{-2} atm., obținîndu-se în final o pastă omogenă de rășină epoxidică-pulbere de argint.

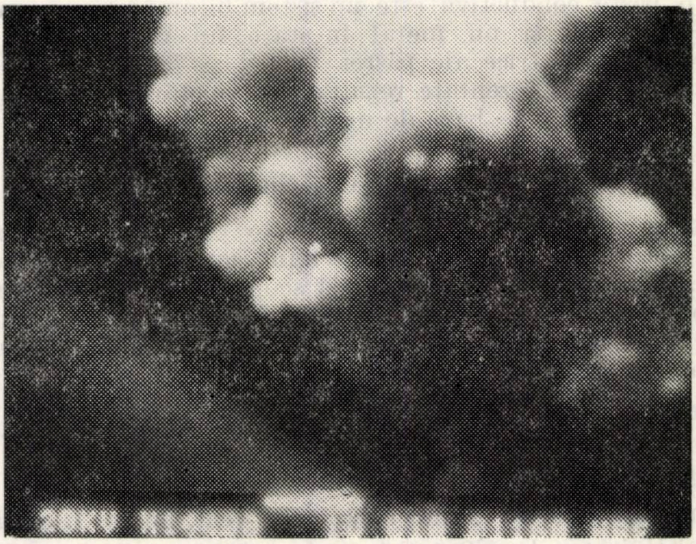


Fig. 1 — Microfotografia pulberii de argint

În fig. 1 este dată microfotografia pulberii de argint efectuată cu ajutorul unui microscop electronic. În planul din față se observă un punct luminos care reprezintă particula de argint. Dimensiunile acesteia sînt de 0,75 μ. În planele îndepărtate se văd, cu o rezoluție mai slabă, alte puncte luminoase. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu pulberi de argint cu dimensiunea particulelor de argint de 0,018—0,09 μ.

Pentru a stabili concentrația de argint la care conductibilitatea electrică a pastei înregistrează valorile cele mai bune, precum și comportarea ei din punct de vedere electric, s-au făcut determinări experimentale pe diode electroluminescente, dispozitive realizate pe compuși de tipul $A_{III}B_V$ (GaAsP/GaP cu emisie în portocaliu, fie GaAsP/GaAs cu emisie în roșu). S-au preparat amestecuri rășină epoxidică-pulbere de argint în diferite variante, cu concentrație de la 50% pînă la 80% argint. Structurile de diode electroluminescente au fost lipite pe ambaze aurite și pe grile argintate. Probele au fost supuse unui tratament termic la 60°C timp de 30 minute, pentru polimerizarea rășinii.Dispozitivele lipite cu pastă conductivă au fost urmărite din punct de vedere electric pentru fiecare rețetă în parte în diferite condiții de funcționare : în regim normal la 20 mA și la valori mai mari ale curentului pînă la 60 mA, în intervalul de timp cuprins între lipire și 500 ore de funcționare. Valorile parametrilor electrici urmăriți au rămas aproape constante în tot acest timp de funcționare, ceea ce atestă proprietățile conductive și adezive ale pastei precum și stabilitatea

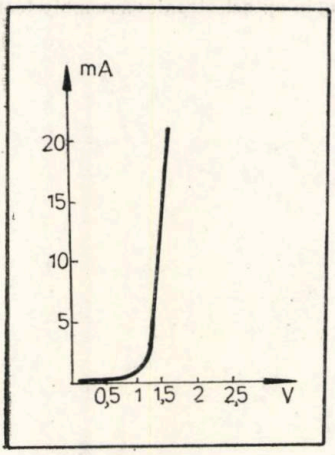


Fig. 2a — Caracteristica I—V a structurilor de diode electroluminescente înainte de lipire pe suporți

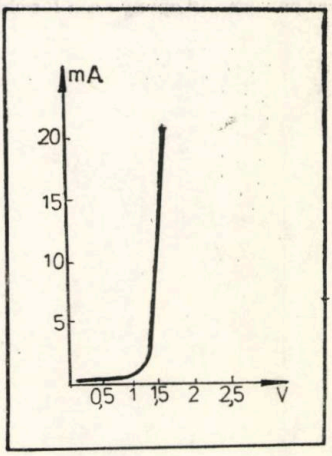


Fig. 2b — Caracteristica I—V a diodelor electroluminescente lipite pe suporți după 500 ore de funcționare

remarcabilă a acesteia. Fig. 2a prezintă caracteristica curent-tensiune directă, obținută pe un lot de structuri de diode electroluminescente înainte de prinderea lor pe suport, iar în fig. 2b se dă aceeași caracteristică a diodelor montate pe suporți, după o perioadă de funcționare de 500 ore. Se observă că cele două caracteristici sînt identice, ceea ce evidențiază proprietățile pastei utilizate.

Concluzii

Rezultatele acestui studiu au condus la stabilirea unei rețete de pastă conductivă pentru lipirea structurilor de diode electroluminescente pe diverși suporți. Pasta conductivă obținută asigură o bună funcționare din

punct de vedere electric și stabilitate în timp a dispozitivelor. Folosirea acestei paste conductive prezintă avantajul că nu necesită condiții speciale de lucru deoarece reacția de polimerizare poate fi condusă la temperaturi coborîte (15—100°C) și în timpul reacției de polimerizare nu se degajă substanțe volatile.

BIBLIOGRAFIE

1. *Lubin* G., "Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites", 1969, New York.
2. *Lee H., Neville K.*, "Handbook of Epoxy Resins", 1967, ew York.
3. *Lee H., Neville K.*, "Epoxy Resins : Their Applications and Technology", 1967, New York.
4. *Spacu P.*, "Tratat de chimie anorganică", vol. 111, 1978, București.
5. *Simionescu Cr., Feldman D.*, "Tratat de chimia compușilor macromoleculari", 1975, București.

Experimental Researches to Obtain and to Use a Silver Conductive Paste for Optoelectronics Devices Technology

There is presented a simple method to obtain a conductive paste by mixing silver powder and epoxy resin for chip bonding in optoelectronics assembly technology.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

CHIMIE

C.Z.: 541.11 : 661.582

TERMODINAMICA SOLUȚIILOR MULTICOMPONENTE CONCENTRATE DE ELECTROLIȚI. II. COEFICIENȚII DE ACTIVITATE AI SULFATULUI DE AMONIU ÎN SISTEME TERNARE, DIN MĂSURĂTORI DE SOLUBILITATE

RODICA VÎLCU, FLORICA IRINEI, RODICA CONDEI*

Se prezintă comportarea termodinamică a sulfatului de amoniu în sistemele $(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4+H_2O$ și $(NH_4)_2SO_4+(NH_4)_2S_2O_8+H_2O$ prin intermediul coeficienților de activitate calculați din date de solubilitate.

Într-o lucrare anterioară (1) s-au calculat coeficienții de activitate ai persulfatului de amoniu în soluțiile ternare $(NH_4)_2S_2O_8+H_2SO_4+H_2O$ și $(NH_4)_2S_2O_8+(NH_4)_2SO_4+H_2O$ din măsurători de solubilitate a persulfatului de amoniu în soluția celuilalt electrolit.

În această lucrare se calculează coeficienții de activitate ai sulfatului de amoniu în soluții apoase de acid sulfuric și respectiv persulfat de amoniu.

Ecuația (1) folosită în calculul coeficienților de activitate se bazează pe faptul că la echilibrul care se stabilește între faza solidă a soluției saturate și cea dizolvată a aceluiași component în orice soluție saturată a acestuia (binară sau multicomponentă), produsul activităților ionice ale electrolitului respectiv este constant pentru o anumită temperatură:

$$\frac{1}{\nu_i}\log K_i = \frac{1}{\nu_i}\log (S_i)_0 + \log[(\gamma_\pm)_i]_0 = \frac{1}{\nu_i}\log S_i + \log (\gamma_\pm)_i \qquad (1)$$

Semnificația mărimilor folosite a fost prezentată detaliat în lucrarea (1).

Pentru coeficientul de activitate mediu ionic al sulfatului de amoniu la limita de solubilitate în apă $m = 5{,}715$ pentru $T = 293$ K, calculat cu ecuația Åkerlöf (2) în raport cu $CaCl_2$ se obține valoarea

$$[(\gamma_\pm)_i]_0 = 0{,}1086.$$

Manuscris predat redacției la data de 13 februarie 1980.
*Prof. dr. doc; Șef lucrări dr.; Chimist, Catedra Chimie fizică.

a) Sistemul $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$.

Modul de lucru folosit pentru obținerea valorilor molalităților ionice $m_{NH_4^+}$ și $m_{SO_4^{2-}}$ din soluția în echilibru cu sarea solidă a fost arătat în lucrarea I (1). Pentru obținerea valorilor coeficienților de activitate ai sulfatului de amoniu în soluții în prezența acidului sulfuric redați în tabelul 1, s-a folosit relația (1) unde $m_+^{\nu+} = (2m_{(NH_4)_2SO_4})^2$ și $m_-^{\nu-} = (m_{(NH_4)_2SO_4} + m_{H_2SO_4})$.

Tabelul 1

$m_{(NH_4)_2SO_4}$	$m_{H_2SO_4}$	m_T	$\sqrt{I}$	$X_{(NH_4)_2SO_4}$	$[(\gamma_\pm)_{(NH_4)_2SO_4}]_{(NH_4)_2SO_4+H_2SO_4+H_2O}$
5,625	0,131	5,758	4,156	0,977	0,107
5,915	0,655	6,570	4,439	0,900	0,101
6,375	1,432	7,806	4,839	0,817	0,091
6,253	1,664	7,917	4,873	0,789	0,092
5,865	1,928	7,793	4,835	0,753	0,096(4)
5,802	2,292	8,093	4,927	0,716	0,095(7)
5,751	2,488	8,239	4,971	0,697	0,095(8)
6,239	3,784	10,023	5,844	0,622	0,085
6,059	3,847	9,906	5,451	0,612	0,084
6,827	6,032	12,859	6,211	0,531	0,074

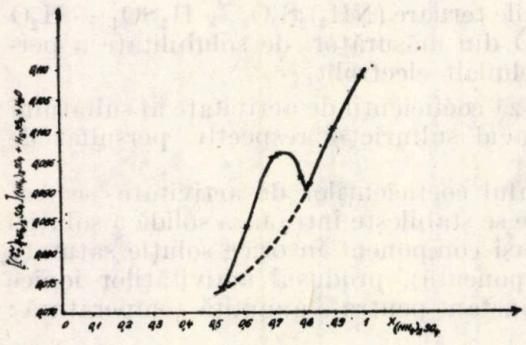


Fig. 1

Dependența de concentrație a coeficienților de activitate ai sulfatului de amoniu în soluția ternară $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ este prezentată în figura 1.

Forma deosebită a curbei din figură semnalează existența în soluția ternară în intervalul respectiv de concentrație a unui nou compus. Această concluzie este în deplină concordanță cu rezultatele altor cercetători (3) care au identificat prezența sulfatului acid în soluția ternară $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ pentru anumite valori ale raportului de concentrație $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4$. Solubilitatea sulfatului de amoniu crescînd mult cu concentrația acidului sulfuric nu a fost posibilă obținerea de valori ale coeficienților de activitate ai sulfatului de amoniu în prezența acidului sulfuric pentru $X_{(NH_4)_2SO_4} < 0,5$.

b) Sistemul $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O$.

Folosind aceleași valori limită pentru solubilitatea sulfatului de amoniu în apă ($m = 5,715$ molal) și $[(\gamma_\pm)_{(NH_4)_2SO_4}]_0 = 0,109$ s-au găsit cu ajutorul ecuației (1) pentru coeficienții de activitate ai sulfatului de amoniu în prezența persulfatului de amoniu, valorile redate în tabelul 2.

Tabelul 2

$m_{(NH_4)_2SO_4}$	$m_{(NH_4)_2S_2O_8}$	m_T	$\sqrt{I}$	$X_{(NH_4)_2SO_4}$	$[(\gamma\pm)_{(NH_4)_2SO_4}]_{(NH_4)_2SO_4+(NH_4)_2S_2O_8+H_2O}$	$\alpha_{(NH_4)_2SO_4}$
0,447	3,246	3,693	3,328	0,121	0,339	−0,140
1,032	2,941	3,973	3,452	0,259	0,245	−0,114
1,388	2,668	4,056	3,488	0,342	0,219	−0,098
2,057	2,383	4,440	3,649	0,463	0 181	−0,080
2,600	2,124	4,724	3,764	0,550	0,074	−0,064
3,037	2,022	5,059	3,895	0,600	0,145	−0,055
3,259	1,819	5,078	3,903	0,642	0,142	−0,053
4,073	1,500	5,573	4,088	0,731	0,124	−0,033
4,690	1,235	5,925	4,216	0,792	0,119	−0,024
5,115	0,700	5,815	4,177	0,879	0,111	−0,010
5,268	0,380	5,748	4,150	0,934	0,110	−0,004
5,527	0,206	5,733	4,140	0,964	0,109	−0,008

În calculul lui S_i s-au utilizat pentru sulfatul de amoniu în prezența persulfatului valorile $m^{\nu+}_{+} = [2m_{(NH_4)_2SO_4} + 2m_{(NH_4)_2S_2O_8}]^2 = 4m^2_{total}$ ·

$$m^{\nu-}_{-} = m_{(NH_4)_2SO_4}$$

În figura 2 este redată variația coeficienților de activitate ai sulfatului de amoniu într-o soluție apoasă în prezența persulfatului de amoniu, cu fracția molară a sulfatului de amoniu.

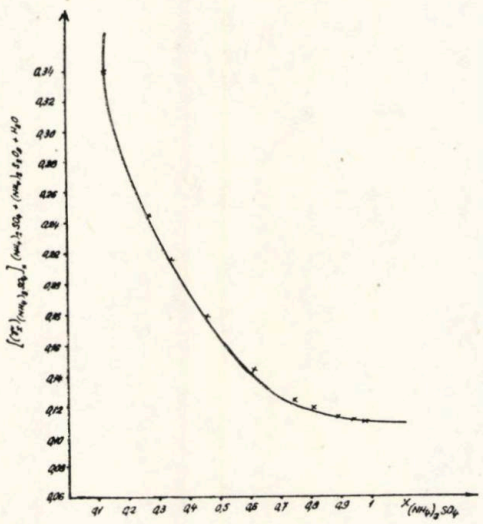


Fig. 2

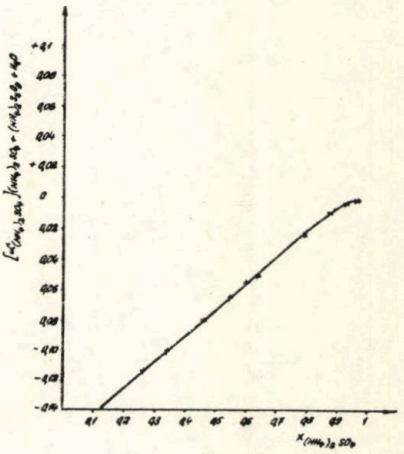


Fig. 3

Ultima coloană a tabelului 2 prezintă coeficienții Harned pentru sulfatul de amoniu în sistemul ternar $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O$ a căror dependență de fracția molară a sulfatului de amoniu este redată în figura 3.

Literatura de specialitate este complet lipsită de date privind mărimi termodinamice pentru componentele sistemelor prezentate, prin urmare este imposibilă o paralelă a datelor noastre cu alte date. Datele de solubilităţi prezentate sînt utile atît prin ele cît şi prin mărimile termodinamice fundamentale (4) (5) (6) care pot fi calculate cu ajutorul lor.

BIBLIOGRAFIE

1. *R. Vilcu, Fl. Irinei, A. Gref, R. Condei*, Buletinul Institutului Politehnic Bucureşti — sub tipar.
2. *G. N. Lewis, M. Randall* (*revizuită de K. S. Pitzer şi L. Brewer*), Thermodynamics, McGraw-Hill Book Comp. New-York, 1961 (Tabele).
3. *J. Baley*, Collection Czechoslov. Chem. Commun 30 (1965).
4. *Rätzsch M. T., Wohlfarth Ch.*, Z. Chem. (Leipzig) 18, 5 (161—168) 1978.
5. *Guthrie, J. P.*, Can. J. Chem. 57, 4(454—457) 1979.
6. *Kruus P., Poppe P. E.*, Can J. Chem. 57, 5 (538—551) 1979.

Thermodynamics of Concentrated Multicomponent Electrolyte Solutions. II. Activity Coefficients of Ammonium Sulphate in Ternary Systems, by Solubility Measurements

It is illustrated the thermodynamical behaviour of the $(NH_4)_2SO_4$, in the following systems :

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O\ ;$$

$$(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O$$

by activity coefficients calculated from solubility measurements.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 541.128 : 547.457.1

HIDROGENAREA CATALITICĂ A ACETONITRILULUI

EUGEN SEGAL, PETRE POPESCU*

Lucrarea conține rezultatele obținute de autori referitoare la cinetica hidrogenării catalitice a acetonitrilului în fază de vapori.

Hidrogenarea catalitică a nitrililor este unul din procedeele de bază utilizate în obținerea aminelor. Procesul de hidrogenare se realizează de regulă în fază lichidă, la temperaturi și presiuni ridicate, utilizînd catalizatori nichel Raney (1), cobalt Raney (2, 3), carbonil de fier (4), rodiu (5), borură de nichel NiB_2 (6), etc.

Volumul informațiilor referitoare la hidrogenarea catalitică a nitrililor în fază de vapori este mai restrîns (7, 8). Pentru hidrogenarea catalitică a acetonitrilului (AN) în fază de vapori se pot menționa cîteva lucrări vizînd aspecte catalitice sau tehnologice ale procesului (9—12). Prin reacție se obține un amestec de monoetilamină (MEA), dietilamină (DEA), trietilamină (TEA), etan și amoniac. Formarea aminei secundare și terțiare se realizează probabil printr-o secvență de reacții paralele și consecutive, similar cu schema propusă de Freidlin și Sladkova pentru hidrogenarea adiponitrilului în fază lichidă (13—15):

$$CH_3CN + H_2 \rightleftharpoons CH_3-CH=NH$$

$$CH_3-CH=NH + H_2 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-NH_2$$

$$CH_3-CH=NH + CH_3-CH_2-NH_2 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-CH_3 \qquad (1)$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-NH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightleftharpoons (CH_3-CH_2)_2NH + NH_3$$

$$CH_3-CH=NH + (CH_3-CH_2)_2NH \rightleftharpoons (CH_3-CH_2)_2N-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

$$(CH_3-CH_2)_2N-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2 \rightleftharpoons (CH_3-CH_2)_3N$$

Manuscris predat redacției la data de 19 decembrie 1979.

* Prof. dr. doc., Institutul Național de Chimie; Ing. I.C.P.A.O.—Mediaș.

În favoarea acestui mecanism pledează observația experimentală că selectivitatea transformării acetonitrilului în trietilamină crește substanțial la adăugarea de dietilamină în amestecul de reacție.

În această lucrare se vor prezenta rezultatele studiului cinetic al hidrogenării catalitice a acetonitrilului în fază de vapori pe catalizatori $Ni - Al_2O_3 - Na_2CO_3$.

Partea experimentală

Într-un reactor de sticlă prevăzut cu manta de termostatare, termometru, pH-metru și agitator electric tip ancoră s-au introdus concomitent, sub agitare, o soluție obținută prin amestecarea soluțiilor de azotat de nichel („Reactivul" București, calitate „p.a.") și azotat de aluminiu („Riedel de Haen A.-G.", calitate „c.p."), avînd concentrații 1 molar, și o soluție de hidroxid de sodiu („Chemapol", calitate „p.a.") de concentrație 10%. În timpul coprecipitării temperatura și pH-ul s-au menținut în domeniul 50—60°C, respectiv 6,5—7,5. Suspensia obținută s-a filtrat la vid, precipitatul spălindu-se pe filtru cu o soluție de carbonat de amoniu („Reactivul", calitate „p.a.") de concentrație 0,2% pînă la scăderea concentrației sodiului în apa de spălare sub 0,01%. Precipitatul obținut s-a uscat la 110°C. După tabletare, catalizatorii s-au calcinat 4 ore la 400°C, s-au redus 6 ore în hidrogen (STAS 3300/52) la 400°C și s-au pasivat cu bioxid de carbon (16, 17) la 200°C. Gradul de reducere al catalizatorilor s-a determinat prin măsurarea volumului de hidrogen degajat prin reacția cu acid clorhidric (18), suprafața nichelului metalic prin chemosorbția selectivă a oxigenului în regim dinamic (19—21), iar conținutul total în nichel prin spectrofotometrie de absorbție atomică.

În tabelul nr. 1 se redau cîteva caracteristici ale catalizatorilor preparați.

Tabelul 1

Variația gradului de reducere și suprafeței nichelului metalic în funcție de compoziția chimică a catalizatorilor

Nr.	Nichel total % gr.	Nichel redus % gr.	S_{Ni} (m^2/gr.)
1	20	14	17
2	50	45	44
3	100	100	12

Experimentarea catalizatorilor

Pentru studiul cinetic al reacției s-a utilizat instalația descrisă în fig. 1. Hidrogenul (STAS 3100/52), dozat prin rotametrul 1, purificat pe azbest platinat la 200°C și azotul (STAS 1494/50) dozat prin rotametrul 3 și purificat pe catalizator Cu/kieselgur la 200°C, se usucă pe uscătorul cu silicagel 5 și uscătorul cu site moleculare 6. În continuare, gazele trec prin rotametrul 7, se saturează cu vapori de acetonitril („U.C.B.", calitate „p.a.") în vasul de saturare 8 termostatat la 40°C, apoi în reactorul 12.

Acetonitrilul nereacţionat, împreună cu aminele şi amoniacul se reţin în vasul de absorbţie 13 umplut cu soluţie de acid sulfuric 10% şi răcit cu apă. Pentru micşorarea presiunii parţiale a acetonitrilului la intrarea în reactor, o parte din gaze (hidrogen sau azot) se introduc direct în reactor prin rotametrul 10. Monoetilamina („Carlo Erba", calitate „p.a.") se dozează sub formă de vapori prin debitmetrul 11.

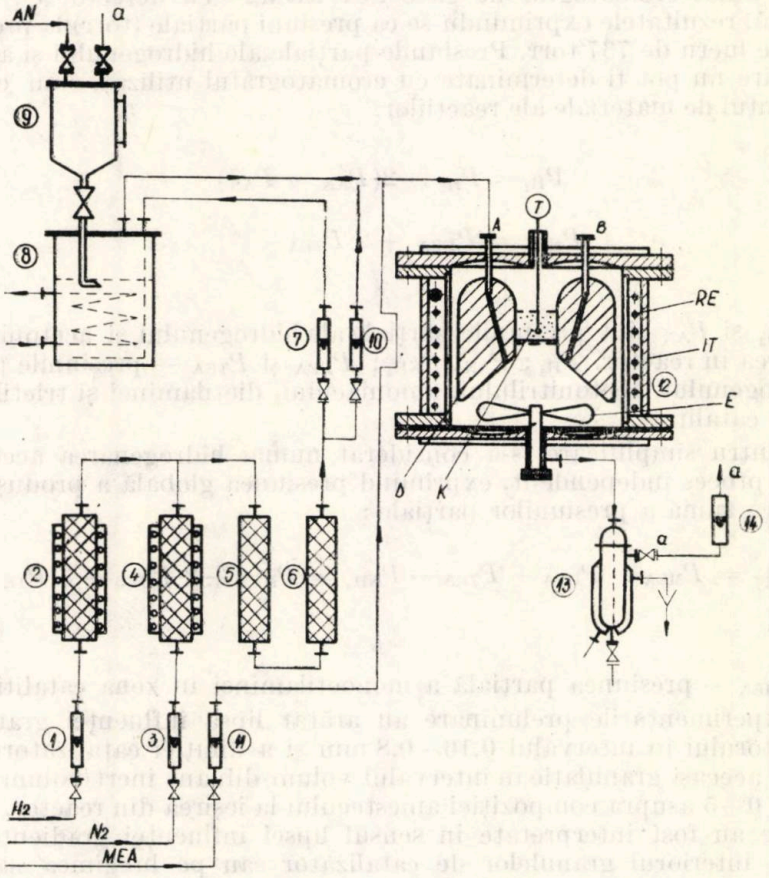


Fig. 1 Instalaţie pentru studii cinetice

1 — rotametru hidrogen; 2 — reactor purificare hidrogen; 3 — rotametru azot; 4 — reactor purificare azot; 5 — vas de uscare cu silicagel; 6 — vas de uscare cu sită moleculară; 7, 10 — rotametre hidrogen + azot; 8 — vas de saturare cu acetonitril; 9 — vas dozare acetonitril; 11 — rotametru monoetilamină (vapori); 12 — reactor diferenţial cu recirculare; 13 — vas absorbţie; 14 — rotametru hidrogen nereacţionat; AN — ştuţ alimentare acetonitril; T — termoelement Fe—Co; A — ştuţ alimentare reactanţi; B — ştuţ probe; R.E. — rezistenţă electrică; I.T. — izolaţie termică; a — aerisire; K — catalizator; D — difuzor; E — agitator elicoidal.

Reactorul reprezintă o variantă a reactorului utilizat de Garanin (22).

Caracteristicile reactorului sînt:

— Diametru: 130 mm; înălţime: 110 mm; volum gaz: 1,05 dm^3,

— Temperatura maximă de lucru: 300°C.

Catalizatorul s-a introdus într-un coș cu fund perforat (diametru 30 mm, înălțime 52 mm). Recircularea amestecului de reacție s-a realizat cu ajutorul unui agitator elicoidal cu 4 palete (diametru : 85 mm ; lățime : 24 mm ; unghi înclinație : 45°), cu turația 3000 r/m, avînd un debit de 3—4 m^3/h în condiții de lucru. Analiza amestecului gazos s-a realizat cu ajutorul unui cromatograf de gaze „CHROM2" cu detector cu flacără ionizantă, rezultatele exprimîndu-se ca presiuni parțiale (torr) la presiunea totală de lucru de 737 torr. Presiunile parțiale ale hidrogenului și amoniacului, care nu pot fi determinate cu cromatograful utilizat, s-au calculat din bilanțul de materiale ale reacțiilor.

$$P_{H_2} = P^0_{H_2} - 2(P^0_{AN} - P_{AN})$$

$$P_{NH_3} = P_{DEA} + 2\,P_{TEA} \qquad (2)$$

unde :

$P^0_{H_2}$ și P^0_{AN} sînt presiunile parțiale ale hidrogenului și acetonitrilului la intrarea în reactor. P_{H_2} ; P_{AN}, P_{NH_3} ; P_{DEA} și P_{TEA} — presiunile parțiale ale hidrogenului, acetonitrilului, amoniacului, dietilaminei și trietilaminei în zona catalitică.

Pentru simplificare, s-a considerat numai hidrogenarea acetonitrilului ca proces independent, exprimînd presiunea globală a produșilor de reacție ca sumă a presiunilor parțiale :

$$P_{pr} = P_{MEA} + P_{DEA} + P_{TEA} + P_{NH_3} = P_{MEA} + 2\,P_{DEB} + 3\,P_{TEA} \qquad (3)$$

unde :

P_{MEA} — presiunea parțială a monoetilaminei în zona catalitică.

Experimentările preliminare au arătat lipsa influenței granulației catalizatorului în intervalul 0,16—0,8 mm și a diluției catalizatorului cu inert de aceeași granulație în intervalul volum diluant inert/volum catalizator = 0—5 asupra compoziției amestecului la ieșirea din reactor. Aceste rezultate au fost interpretate în sensul lipsei influenței gradienților de masă în interiorul granulelor de catalizator sau pe lungimea stratului catalitic. De altfel, în condițiile cele mai defavorabile realizării regimului fără gradient (debit alimentare 60 l/h, conversia acetonitril 100 %), raportul de recirculare este de 50 :1 pentru debit de recirculare 3 m^3/h, astfel încît diferența maximă de concentrație a reactanților și produșilor de reacție la intrarea și ieșirea din stratul catalitic poate căpăta valoarea de 2 %.

Rezultate experimentale

Rezultatele experimentărilor se redau în tabelele 2—4. Activitatea catalizatorilor s-a notat prin numărul de molecule de acetonitril hidrogenate într-o secundă pe un atom superficial de nichel metalic, exprimare întîlnită în literatură sub forma expresiei „TURNOVER NUMBER" N_1 (23—25). De asemenea, în aceste tabele s-au notat cu k_1 și k_2 constantele vitezelor de reacție calculate conform ecuației (6).

Tabelul 2

Rezultatele experimentării catalizatorului 100% Ni. Debit alimentare : 4 l/h ; masă catalizator 1 gr.(0,5 cm²) t = 100°C ((presiunile sînt exprimate în torr)

$P^0_{N_2}$	$P^0_{H_2}$	P^0_{AN}	P^0_{MEA}	P_{H_2}	P_{AN}	P_{pr}	$P_{pr}-P^0_{MEA}$	$N_T \cdot 10^3$ sec^{-1}	$k_1 \cdot 10^2$ sec^{-1}
0	680	57	0	656	40,1	16,9	16,9	3,56	2,39
180	500	57	0	472	43,0	14,0	14,0	2,95	2,14
280	400	57	0	373	43,3	13,6	13,6	2,87	2,50
560	120	57	0	105	49,6	7,4	7,4	1,56	2,37
430	250	57	0	229	46,6	10,6	10,6	2,19	2,26
0	687	50	0	658	35,3	4,7	14,7	3,10	2,08
0	695	42	0	667	28,1	13,9	13,9	2,93	2,30
0	706	31	0	682	19,1	11,9	11,9	2,51	2,43
0	718	19	0	701	10,5	8,5	8,5	1,79	2,18
0	727	10	0	716	4,3	5,7	5,7	1,20	2,33
0	680	57	12	670	44	25,0	13,0	2,74	2,43
0	680	57	20	660	47	30,5	10,0	2,11	2,20
0	680	57	36	665	49,8	43,2	7,2	1,52	2,07
0	680	57	51	668	51,2	56,8	5,8	1,22	2,15

Tabelul 3

Rezultatele experimentării catalizatorului 50% Ni/Al_2O_3. Masă catalizator : 1 gr. (0,96 cm) ; $P^0_{AN} = 57$ torr ; $P^0_{MEA} = 0$.

Debit l/h	t°C	$P^0_{N_2}$	$P^0_{H_2}$	P_{H_2}	P_{AN}	P_{pr}	$N_T \cdot 10^3$ sec^{-1}	$k_2 \cdot 10^2$ sec^{-1}
10	100	0	680	645	39,3	17,7	3,21	3,52
10	100	180	500	468	41,2	15,8	2,85	3,75
10	100	280	400	374	43,9	13,1	2,37	2,98
10	100	430	250	227	45,4	11,6	2,10	3,64
10	100	560	120	102	48,2	8,8	1,59	3,70
4	100	0	680	629	31,4	25,6	1,85	3,65
20	100	0	680	653	43,6	13,4	4,85	3,59
60	100	0	680	665	49,4	7,6	8,25	2,99
60	120	0	680	634	33,9	23,1	25 1	45 1
60	140	0	680	590	12,0	45,0	48,9	520
60	160	0	680	578	5,8	51,2	55,6	1421
60	180	0	680	568	1 0	56,0	60,8	10038

Interpretarea rezultatelor

Din tabelele 2—4 se observă că cei trei catalizatori diferă atît prin suprafaţa specifică a nichelului metalic, cît şi prin valorile dispersiei *D*,

Tabelul 4

Rezultatele experimentării catalizatorului 20% Ni/Al_2O_3 Masă catalizator: 1 gr (1, 07 cm)^3; $P^0_{N_2} = P^0_{MEA} = 0$; $P^0_{H_2} = 680$ torr; $P^0_{AN} = 57$ torr; t = 100°C

Debit l/h	P_{H_2}	P_{AN}	P_{pr}	$N_T \cdot 10^3$ sec^{-1}	$k_3 \cdot 10^2$ sec^{-1}
4	638	35,9	21,1	3,13	2,00
10	652	42,9	14,1	5,24	1,85
20	658	45,9	11,1	8,26	2,10
60	666	50,1	6,9	15,4	2,19

definită ca raport între numărul atomilor superficiali de nichel metalic şi numărul total de atomi de nichel metalic (23):

$$D = \frac{N_S}{N_V} \tag{4}$$

Dacă se consideră experimentările efectuate în următoarele condiţii standard: $P^0_{N_2} = P^0_{MEA} = 0$; $P^0_{H_2} = 680$ torr; $P^0_{AN} = 57$ torr; $t = 100°C$; masă catalizator: 1 gr., selectînd un set de experimentări pe catalizatori diferiţi la care compoziţia amestecului la intrarea în stratul de catalizator (P_{H_2}, P_{AN} şi P_{pr}) este asemănătoare, se observă că activitatea specifică N_T este indezendentă de dispersia D (tabel nr. 5).

Tabelul 5

Variaţia dispersiei D şi activităţii specifice N_T în funcţie de concentraţia nichelului, în condiţii standard

Ni %	Debit l/h	P_{H_2}	P_{AN}	P_{pr}	D	$N_T \cdot 10^3$ sec^{-1}
20	4	638	35,9	21,1	0,191	3,13
50	10	645	39,3	17,7	0,145	3,21
100	4	656	40,1	16,9	0,018	3,56

Se deduce de aici că reacţia de hidrogenare a acetonitrilului pe catalizatori Ni/Al_2O_3 este *structural insenzitivă* (24, 27), fenomen observat şi pentru alte reacţii de hidrogenare pe catalizatori metalici pe suport (23, 25, 26).

Rezultatele experimentale din tabelele 2—4 sînt verificate de ecuaţia cinetică:

$$\frac{dP_{pr}}{dt} = k \frac{P_{H_2} P_{AN}}{P_{pr}} \tag{5}$$

sau :

$$\frac{P_{pr}}{\tau} = k \frac{P_{H_2} P_{AN}}{P_{pr}} \tag{6}$$

unde τ este timpul aparent de contact al reactanților cu catalizatorul :

$$\tau = \frac{\text{Volum catalizator (cm}^3\text{)}}{\text{Debit alimentare (cm}^3\text{sec.}^{-1}\text{)}} \tag{7}$$

Din ecuațiile (5) și (6) rezultă că reacția de hidrogenare a acetonitrilului în fază de vapori pe catalizatori Ni/Al_2O_3 este frînată de produșii de reacție (amine și amoniac).

Cu ajutorul rezultatelor din tabelul nr. 3 s-a calculat energia aparentă de activare a reacției de hidrogenare a acetonitrilului pe catalizatori de nichel pe alumină, în intervalul de temperatură 100—180°C, obținîndu-se valoarea 34 kcal/mol.

BIBLIOGRAFIE

1. *Bolle J.*, Patent Franța 2.063.378 (1971).
2. *Freidlin L. H., Sladkova T. A.*, Izv.A.N.SSSR, O.Kh.N. *9*, 1961, p. 1713.
3. *Wilker J. B.*, Patent R.F.G. 1, 089, 389 (1960).
4. *Levering D. R.*, Patent S.U.A., 3.152.184 (1964).
5. *Freifelder M.*, J.Am.Chem.Soc. *82*, 1960, p. 2386.
6. *Freidlin L. H.*, Izv.A.N.SSSR, O.Kh.N. *2*, 1957, p. 166.
7. *Hata K., Watanabe K.*, Bull. Chem. Soc. Japan *32*, 8, 1959, p. 861.
8. Chemische Werke Huels A.-G. Patent Anglia 1.214.035 (1970).
9. V.E.B. Leuna Werke „Walter Ulbricht" Patent Franța 1.597.722 (1970).
10. *Popescu P., Buzaș A., Șerban S., Levința V., Făgărășan C.*, Rev. Chim. *22*, 6, 1971, p. 327.
11. *Buzaș A., Popescu P., Șerban S., Făgărășan C.*, Rev. Chim. *22*, 11, 1971, p. 656.
12. *Popescu P., Buzaș A., Făgărășan C., Levința V., Șerban S.*, Patent R.S.R. 53.953 (1971).
13. *Freidlin L. H., Sladkova T. A.*, Usp. Khim. *33*, 6, 1964, p. 664.
14. *Freidlin L. H., Sladkova T. A., Englina F. G.*, Kinetika i Kataliz *3*, 3, 1962, p. 417.
15. *Freidlin L. H., Sladkova T. A.*, Izv.A.N.SSSR, O.Kh.N.*2*, 1962, p. 336.
16. *Yananako T., Kazuo T.*, Sci. Papers.Inst.Phys.Chim. Res. (Tokyo) *52*, 1958, p. 145.
17. * * * Patent R.D.G. 55.959.(1967).
18. *Urbain H., Bacaud R.*, Chim.Anal. *50*, 5, 1969, p. 242.
19. *Buyanova N. E., Kuznetsova E. V.*, Zav.Lab. *35*, 2, 1969, p. 154.
20. *Buyanova N. E., Khaurnaukhov A. P.*, Gazov. Khromat. *9*, 1969, p. 113.
21. *Buyanova N. E., Kharnaukhov A. P.*, Kinetika i Kataliz *8*, 4, 1967, p. 868.
22. *Garanin V. I.*, Kinetika i Kataliz *8*, 3, 1967 p. 701.
23. *Boudart M.*, J. Vac. Sci. Technol. *12*, 1, 1975, p. 329.

24. *Boudart M., Aldag A., Benson I. E., Dougharty N. A., Harkins C. G.*, J. Catalysis *6*, 1966, p.92.
25. *Segal E., Madon R. J., Boudart M.*, J. Catalysis *32*, 1978, p. 45.
26. *Slinkin A. A., Feodorovskaia E. A.*, Usp. Khim. *49*, 10, 1971, p. 1857.
27. *Boudart M.*, Advan. Catal. Relat. Subj. *20*, 1969, p. 153.

Catalytic Hydrogenation of Acetonitrile

The authors report their results concerning the kinetics of vapour phase catalytic hydrogenation of the acetonitrile.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 546.776+546.87

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ALE MOLIBDENULUI VI. COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚINÎND MOLIBDEN ȘI BISMUT. III.

OLIMPIA ZDRAFCU, MARIA BREZEANU *

S-au sintetizat o serie de combinații complexe polinucleare care conțin molibden și bismut cu următoarele formule generale: (py H) $MoO_3(OH)$ n($BiONO_3$).$2H_2O$. n = 1, 2, 4, 6.

Aceste combinații au fost caracterizate prin analiza chimică elementară și spectrul de vibrație.

Într-o lucrare anterioară (1) au fost prezentate rezultatele obținute în sinteza și caracterizarea combinațiilor care se formează în sistemul MoO_4—$Bi(NO_3)_3$: NH_3.

Pentru a stabili influența bazei asupra naturii speciilor care se pot forma în acest sistem, în continuarea studiului efectuat, s-a urmărit obținerea unor astfel de substanțe, folosind ca bază, piridina. Cu acest prilej au fost izolate și caracterizate o serie de combinații complexe de tipul

(py H) $MoO_3(OH)$ n($BiONO_3$).$2H_2O$ unde n = 1, 2, 4, 6.

Rezultate și discuții

În scopul de a stabili natura speciilor care se pot forma, în acest sistem au fost alese condiții experimentale diferite.

Astfel sinteza acestor combinații a fost efectuată în condiții în care s-a menținut constantă cantitatea de molibdat de sodiu și s-a variat

Manuscris predat redacției la data de 13 februarie 1980.

* Asistent; Prof. dr. doc., Catedra Chimie anorganică.

progresiv cantitatea de azotat de bismut de la raportul Mo :Bi de 1 :1, 1 :2, 1 :6 și exces.

Rezultatele obținute au condus la următoarele concluzii :

— raportul maxim Mo :Bi care se poate realiza în aceste combinații este 1 :6 chiar dacă se lucrează în prezența unui exces de $Bi(NO_3)_3$.

— pentru rapoartele Mo :Bi de 1 :3 și 1 :5 nu s-au obținut combinații cu compoziție bine definită.

PH-ul mediului a fost slab acid (pH=2—3), condiții în care Mo(VI) se găsește sub forma speciei $MoO_3(OH)^-$, iar bismutul sub formă de azotat de bismutil, $BiONO_3$, datorită tendinței sărurilor de Bi(III) de a hidroliza chiar și în mediu acid.

La acest pH al mediului de reacție, piridina există sub formă de ion piridinium, pyH , ceea ce justifică prezența ei în sfera de ionizare.

Acest lucru este confirmat și de spectrele I.R.

În vederea formulării acestor combinații au fost aduse o serie de dovezi chimice, și spectrale. În acest scop prin tratarea combinațiilor obținute cu un exces de iodură de potasiu, s-a reușit substituția totală a grupării $BiONO_3$ cu BiOI, obținîndu-se compușii : $MoO_3.(BiOI)$ n. py n = 1, 2, 4, 6.

Apariția acestor noi combinații arată că în urma reacției de substituție se modifică nu numai ligandul pe bază de bismut ci și natura oxospeciei Mo(VI).

Combinațiile obținute se prezintă sub forma unor pulberi de culoare roșu-portocaliu.

De remarcat că în urma acestei reacții de substituție nu se modifică raportul Mo :Bi față de combinația inițială.

Spectru de vibrație

În tabelul 1 sînt prezentate comparativ frecvențele de vibrație ale unora din combinațiile obținute precum și a liganzilor liberi și coordinați.

Din examinarea datelor cuprinse în acest tabel se pot desprinde următoarele :

— prezența benzilor de absorbție caracteristice legăturii molibden-oxigen la 828, 855, 900 și 730 cm^{-1}. Atribuirea benzii din regiunea 730 cm^{-1} este dificil de realizat cu certitudine deoarece în acest domeniu prezintă absorbție și ceilalți liganzi.

Regăsirea acestei benzi (chiar mai intensă) în spectrele I.R. ale combinațiilor în care gruparea $BiONO_3$ a fost substituită cu BiOI, indică

faptul că această bandă poate fi atribuită vibrației de valență molibden—oxigen în punte.

— prezența în spectrele tuturor combinațiilor a unei benzi intense scindate la 1360—1380 cm^{-1} indică existența grupării $BiONO_3$ [2] (celelalte benzi de absorbție se suprapun cu ale celorlalți liganzi).

Tabelul 1

Frecvențele de vibrație (cm^{-1}) și atribuirile posibile pentru unele combinații de tipul (0 H) MoO (OH).nBiONO .2H O

Combinațiile*		Atribuiri
I	II	
3440	3420	νOH (apă de rețea)
3070—3180	3040—3100	νN—H (py H^+)
1640	1620	δH—OH (apă de rețea)
1608	1605	νC—C (py)
1270—1295 1530	1270—1290 1540	νpy H^+
1360—1380	1360—1382	$\nu_3(NO_3)C_2v$
1180	1130	νM—OH
900, 828, 855	800, 860	νMo = 0
730	720	νMo—O
635	638	νβ(inel)-py
490	490	νγ(inel)-py
565	560	νBi—O($BiONO_3$)

* I (py H) $MoO_3(OH).2BiONO_3.2H_2O$
II (pyH) $MoO_3(OH).4BiONO_3.2H_2O$

— prezența piridinei sub formă de ion piridiniu, py H^+ este pusă în evidență prin existența unor benzi caracteristice acestuia la 1250—1290, 1320 și 1540 [3] și în special în domeniul 3050—3100 cm^{-1}, atribuite frecvenței de vibrație ν_{NH} (bandă absentă în piridina liberă și coordinată).

— prezența benzilor de absorbție caracteristice modurilor de vibrație ale apei de rețea.

În tabelul 2 sînt prezentate datele spectrale IR obținute pentru combinațiile de tipul MoO_3.nBiOI. py. (n = 1, 2, 4, 6).

Pe baza acestor date se poate conclude că :

— apariția unei benzi de absorbție la 485—490 cm^{-1} care poate fi atribuită vibrației ν_{Bi-O} din BiOI [4] și dispariția celei de la 565 cm^{-1} caracteristică frecvenței ν_{Bi-O} din $BiONO_3$ indică substituția totală a grupării NO_3 din $BiONO_3$ cu iod.

— prezența benzilor caracteristice modurilor de vibrație ale legăturii molibden-oxigen la 935, 834, 855 și 760 cm^{-1}, indică prezența oxospeciei MoO_3(5) legată prin intermediul atomilor de oxigen de grupările $BiONO_3$.

Tabelul 2

Frecvențele I.R. (cm^{-1}) și atribuirile probabile pentru unele combinații de tipul MoO nBiOI (n = 1, 2, 4, 6)

Combinația	νBi—O	Frecvențele de vibrație caracteristice py coordinate	Frecvențele de vibrație caracteristice legăturii Mo—O
BiO I	485		
py coordinate		431 1065 1490 1608 638 1040 1450	
MoO_3.L			876 825
trioxo-Mo(VI)			930 800 820
MoO_3.4BiOI.py	495	430 665 680 1060 1010 1160 1480 1635 1650 1685	935, 834 855, 760

— prezența în aceste combinații a piridinei coordinate este pusă în evidență de benzile de absorbție care apar la 430, 665, 1603, 1480 cm^{-1}.[6].

Partea experimentală

1. *Sinteza și analiza combinațiilor*

(pyH) $MoO_3(OH).nBiONO_3.2H_2O$ = 1, 2, 4, 6.

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,5 g $Na_2MoO_4.2H_2O$ în 5 ml apă se adaugă soluția de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ rezultată din dizolvarea a 1, 2, 3, 4, 5, 6 g și exces de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ corespunzător raportului Mo :Bi de 1 :1, 1 :2, ... 1 :6 și exces în 5 ml HNO_3 (1 :1). Separarea combinațiilor se realizează prin adăugarea de piridină picătură cu picătură sub agitare pînă la pH 2—3. Compușii izolați se filtrează imediat și se spală cu alcool și se usucă în aer.

Combinațiile se prezintă sub forma unor pulberi cristaline de culoare albă; cu creșterea conținutului de bismut culoarea devine slab gălbui.

Combinația	M.	Mo %		Bi %		N %		H_2O %	
		calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
(pyH) $MoO_3(OH)BiONO_3 .2H_2O$	563.92	17.01	17.02	37.06	36.05	4.96	4.83	638	6.54
(pyH) $MoO_3(OH)2BiONO_3 .2H_2O$	850.9	11.27	11.69	49.11	51.08	4.93	5.05	4.23	4.38
(pyH) $MoO_3(OH) 4BiONO_3.2H_2O$	1424.86	6.73	6.80	58.66	59.46	4.91	4.88	2.52	3.63
(pyH) $MoO_3(OH) 6BiONO_3.2H_2O$	1998.82	4.79	5.04	62.73	63.32	4.90	6.15	1.80	1.00

2. *Sinteza și analiza combinațiilor*

$MoO_3.nBiOI.$ py n = 1, 2, 4, 6.

Se ia o anumită cantitate din fiecare compus indicat la punctul 1 și se mojarează cu o cantitate de iodură de potasiu care reprezintă cel puțin dublul cantității stoechiometrice calculate proporțional cu numărul grupelor NO_3.

Combinația	M	Mo %		Bi %		I %		N %	
		calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit	calc.	găsit
$MoO_3.BiOI.$ py	574.84	16.68	16.24	36.35	37.96	22.07	2040	2.43	3.81
$MoO_3.2BiOI.$ py	926.74	10.35	12.76	45.10	47.17	27.39	2816	1.51	3.49
$MoO_3.4BiOI.$ py	1630.54	5.88	5.64	61.26	49.60	31.13	2987	0.85	1.91
$MoO_3.6BiOI$ py	2334.34	4.10	4.56	53.71	54.39	32.62	3083	0.59	1.16

Amestecul obținut se lasă să stea cîteva zile, se umectează cu cîteva picături de apă și se mojarează din nou.

După cîteva ore se adaugă din nou apă și apoi se filtrează compușii obținuți, spălîndu-se bine cu apă pentru îndepărtarea excesului de iodură de potasiu.

Spectrele de vibrație au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru UR 20 (C.Zeiss-Yena) folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

BIBLIOGRAFIE

1. *Zdrafcu O., Brezeanu M.*, în curs de publicare.
2. *Cismaru D., Simion Z., Volanschi E.*, Studii şi Cercetări Chimice 1964 — 13 (II) — 729.
3. *Adams D. M.*, Metal Ligands and Related. vibrations — New-York, — 1968.
4. *Lecomte J., Duval C.*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1945—12 — 91.
5. *Cotton F. H., Elder R. C.*, Inorg. Chem. 1964 — 3 — 397.
6. *Paul R. C., Sharma C., Verma R. D., Sharma A. K.*, Indian J. Chem. Soc. A. 1976., 14 A — 9 — 703.

Molybdenum (VI) Polynuclear Complex Compounds. Polynuclear Complex Compounds Containing Molybdenum and Bismuth. III.

A series of molybdenum (VI) polynuclear complex compounds with bismuth containing have been sinthesized. They correspond with the general formulas: (py H) $MoO_3(OH)$ $n(BiONO_3).2H_2O$ $n = 1, 2, 4, 6$.

The compounds were characterized by elemental chemical analysis and vibrational spectra.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 543: 546.76.05: 661.183.123

UTILIZATION OF DIPHENYLCARBAZIDE IN THE SEPARATION AND CONCENTRATION OF CHROMIUM WITH ION EXCHANGE RESINS

LUMINIȚA VLĂDESCU, FLORENTINA ALEXANDRA CHIRU*

For the complexation of chromium (VI) in the purpose of it separation from titanium (IV) and iron (III) the diphenylcarbazide was used. After the fixation of the ions, in the presence of complexing agent in the cation exchange resin, the elution of titanium and iron with 4 M HCl solution was performed. Chromium is eluted the last with a H_2O_2 30% — NaOH 2 M 1 :1 mixture.

The determination of very small quantities of chromium in natural or industrial products is a difficult task because of the interference of several accompanying elements, on the one hand, and the relatively few methods existing in the speciality literature, on the other hand. The most frequently used spectrophotometric methods for the determination of chromium are : determination in the form of chromate [1] and the methods using the following organic dye reagents : Diphenylcarbazide [2], Complexon III [3, 4], Chromazurol S [5], Arsenazo III [6], 8-hydroxyquinoline [7], Alizarin red [8], Xylenol orange [6].

The Diphenylcarbazide method is the most sensitive (10 times more sensitive than determination in the chromate form). It is likewise the method in which the smalest number of ions interfere : Mo(VI), V(V), Fe(III) [9]. The interference of vanadium (V) can be eliminated by selective extraction of chromate in HCl 1M medium, with an adequate solvent [10], or by extraction of the vanadium complex with 8-hydroxyquinoline in chloroform. In order to eliminate the interference of iron, the published data indicate the oxidation of chromium (III) in alkaline peroxide medium conditions in which the precipitation of iron hydroxide, remaining on the filter paper, is obtained when filtering the solution into which chromate passes. However, under these working conditions, chromium oxidation may be either complete [11—15], or part of the iron may remain dispersed in the filtered chromate solution [16].

The present investigation is designed to the study of combining spectrophotometric determinations with a cation exchange procedure

Manuscript received 1 September 1980

* Asist. dr.; Chem., Chair of Analytical Chemistry

that allows for rapid elimination of the interferences and concentration of the chromium traces in the solution to be analyzed. Diphenylcarbazide is used both as complexing agent permitting the separation of chromium from the other elements and as dye reagent for chromium (VI).

Experimental

Material and equipment.

— Strongly acid cation exchange resin, Vionit CS—3, in ionic form H^+;

— Cr^{3+}, ClO_4^-, Fe^{3+}, TiO^{2+} solutions with known titer;

— 10^{-2}M Diphenylcarbazide solution in acetone 50% with a 10^{-2}M sulphuric acid content;

— HCl 4—7 M, H_2SO_4 2—6 M, NaOH 1—4 M, NH_3 1—4 M, H_2O_2 30% aqueous solutions;

— 4% Ascorbic acid aqueous solution with pH = 4;

— 10^{-2}M Ferrone aqueous solution;

— SPEKOL spectrophotometer Karl Zeiss Jena.

The elements studied were determined quantitatively by spectrophotometry, in the presence of the following organic reagents: Diphenylcarbazide for chromium [2], Ascorbic acid for titanium [17] and Ferrone for iron [18]. Ion exchange experiments were carried out in 15 cm glass columns, 1 cm in diameter, fitted with a drip funnel with ground connection at the top and a stopcock at the bottom. The strongly acid ion exchange resin, Vionit CS—3, was introduced in the column after being purified and activated in the H^+ ionic form with a HCl 7M solution. Finally, the resin was washed with distilled water up to the negative test for Cl^-.

Results and discussions

With a view to establishing optimal working conditions, the influence of Diphenylcarbazide on the behaviour of chromium following cation exchange experiments was studied. Thus, a sample containing 0.52 mg Cr(VI) and 10 cm^3 10^{-2}M Diphenylcarbazide solution, pH = 2, was passed through the resin column, at very low speed. The red compound formed in the solution was fixed at the upper part of the resin column. Evidence of the presence of chromium was not found in the effluent solution obtained following passage of the sample through the column and washing of the resin with distilled water. Therefore, in the presence of Diphenylcarbazide, pH = 2, chromium was retained by a cation exchange resin.

As the working procedure was finally applied for determining the chromium content in synthetic rutile samples, the behaviour of iron and titanium was studied, following cation exchange treatment in the presence of Diphenylcarbazide.

Table 1 shows that these elements were likewise retained by the cationite.

Table 1.

Cation exchange behaviour of Cr(VI), Fe(III) and Ti(IV) in the presence of Diphenylcarbazide.

			Eluent									
			HCl		H_2SO_4			NaOH		NH_3		H_2O_2 30 % NaOH 2M
Cr(VI)	In sample (mg)	0.52	4M	7M	2M	4M	6M	1M	4M	1M	4M	1 : 1
	Determined (mg)	in resin	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	—
		in solution	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.51
Fe(III)	In sample (mg)	1.12										
	Determined (mg)	in resin	—									1.14
		in solution	1.10									—
Ti(IV)	In sample (mg)	0.43										
	Determined (mg)	in resin	—									0.40
		in solution	0.44									—

Furthermore, the eluting conditions of the elements fixed in resin in the presence of Diphenylcarbazide were studied. For this purpose 50 cm^3 of different eluent solutions were passed through the resin column, in which 0.52 mg chromium (VI) had been fixed in the presence of Diphenylcarbazide, determining the presence of chromium in the effluent solution. It was thus found that successive passage through the resin of several HCl 4—7M, H_2SO_4 2—6M, NaOH 1—4M, NH_3 1—4M solutions did not alter the ion exchange equilibrium, chromium being strongly retained (Table 1).

The experiments showed that when a 1 :1 NaOH 2M — H_2O_2 30% mixture acted on the red compound fixed in the upper part of the resin column, the latter was decolorized and chromium — in the form of chromate — could be found quantitatively in the effluent solution.

As shown in table 1, under the same working conditions, iron (III) and titanium(IV) were fixed in the cationite but were eluted quantitatively with a HCl 4M solution.

The results obtained shown that the separation of chromate from iron(III) and titanium(IV) is possible by fixing the mixture in a cation exchange resin in the presence of Diphenylcarbazide, pH = 2, and eluting the iron and titanium with HCl 4M. After separation, chromium can be eluted with a mixture of 1 :1 Na OH 2M — H_2O_2 30% and can be determined quantitatively in the effluent.

Applications

This working method was checked in binary Cr(VI)—Fe(III) and Cr(VI)—Ti(IV) mixtures and synthetic mixtures containing chromium(VI), iron(III) and titanium(IV) in different ratios.

The elution curves in figure 1, plotted in the case of a Cr(VI)—Fe(III) mixture, show that the separation is realized quantitatively and the eluted ions can finally be found in small quantities in the effluent. Using greater sample amounts, in the cas of solutions with a small amount of chromium, both the separation and the concentration of chromium can be obtained.

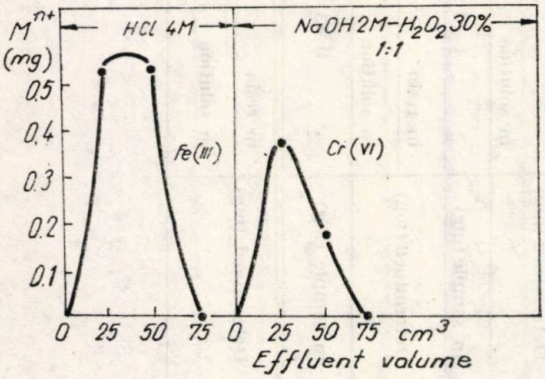


Fig. 1. Elution curves.

The results in table 2 show good agreement between the chromium quantities included in the sample and those determined after separation from iron and titanium.

The separation and concentration method described was applied for determining the chromium content in the solutions obtained by disintegration of some synthetic rutile samples. The results given in table 3 show that the method is reproductible.

Table 2.

Results of the chromium determination after cation exchange separation from Fe(III) and Ti(IV) in the presence of Diphenylcarbazide

Chromium	In sample (mg)	0.52	0.052	0.052
	Determined after separation (mg)	0.52	0.051	0.050
Raport	Cr :Fe :Ti	1 :1 :1	1 :10 :10	1 :100 :10

Table 3

Results of the chromium determination in synthetic rutile samples

Rutile		Chromium %		
No.	g			
1	0.5243	1.08	1.10	1.07
2	0.5002	1.25	1.20	1.27

Conclusions

The utilization of cation exchange resins and Diphenylcarbazide allows for the separation and quantitative determination of chromium in samples in which it is to be found next to large quantities of iron and titanium.

Spectrophotometry combined with separation on cation exchange resins has the advantage of eliminating the interference of certain ions, even if in large amounts, and permitting chromium concentration when it exists in very small quantities in the samples analyzed.

REFERENCES

1. *E. B. Sandell*, "Colorimetric Determination of Traces of Metals", Wiley Interscience, New York, 1959.
2. *A. J. Blair, D. A. Pontony*, Anal. Chim. Acta, *14*, 1956, p. 545.
3. *R. E. Hamm*, J. Amer. Chem. Soc., *75*, 1953, p. 5670.
4. *R. F. Cellini, E. A. Valiente*, Anales red. soc. espan. fis. y quim., *51*, 1955, p. 47; Chem. Abstr., *2*, 1955, 2088.

5. *V. I. Mitteiburg*, Anal. Chem., 29, 1964, p. 1503.
6. *O. A. Tataev, V. K. Guseinov*, Zh. Anal. Khim., *30*, 1975, p. 935.
7. *K. Motojima, H. Hashitani*, Anal. Chem., *33*, 1961, p. 48.
8. *S. P. Sangel*, Chim. Anal., *46*, 1964, p. 492.
9. *E. B. Sandel*, Anal. Chem., *8*, 1963, p. 336.
10. *E. S. Pilkington, P. R. Smith*, Anal. Chim. Acta, *39*, 1967, p. 321.
11. *H. A. Pieters, W. J. Hanssen, J. J. Geurts*, Anal. Chim. Acta, *2*, 1948, p. 377.
12. *W. S. Horton, J. Brandy*, Anal. Chem., *28*, 1953, p. 1487.
13. *L. Chreecas, M. Godell*, Anal. Chim. Acta, *9*, 1953, p. 546.
14. *G. Norcaitz, Godell*, Anal. Chim. Acta, *35*, 1966, p. 240.
15. *H. A. Bryon, J. A. Dean*, Anal. Chem., *29*, 1957, p. 1289.
16. *F. Buscarons, J. Artigas*, Anal. Chim. Acta., *16*, 1957, p. 452.
17. *J. Korkisch*, Z. Anal. Chem., *178*, 1960, p. 39.
18. *J. H. Yoe*, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 1932, p. 4139.

Folosirea difenilcarbazidei pentru separarea și concentrarea cromului cu rășini schimbătoare de ioni

În scopul separării cromului (VI) de titan (IV) și fer (III) difenilcarbazida a fost folosită pentru complexarea cromului. După fixarea ionilor într-o rășină schimbătoare de cationi, în prezența agentului de complexare, titanul și ferul au fost eluați cu HCl 4 M. Final, cromul a fost eluat cu un amestec 1 :1 de H_2O_2 30% — NaOH 2 M.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 546.238/.239+546.21

COMPORTAREA LAURONITRILULUI ÎN REACȚIA DE OXIDARE ÎN FAZA LICHIDĂ CU OXIGEN MOLECULAR

RADU AVRAM, MARIAN TRIFAN*

În lucrare s-a studiat oxidarea lauronitrilului în fază lichidă cu oxigen molecular, termic și în prezența catalizatorului. Evoluția procesului de oxidare a fost urmărită prin dozarea oxigenului peroxidic, carboxilic și esteric în masa de reacție.

Adăugarea unor catalizatori în reacții chimice influențează desfășurarea ulterioară a acestora. Printre catalizatorii des utilizați în reacțiile de oxidare a hidrocarburilor se întîlnesc și naftenații sau stearații unor metale cu valență variabilă. Modul în care aceștia suferă modificări calitative sau cantitative în diferite procese de oxidare a unor hidrocarburi a fost descris în mai multe lucrări (1—5).

Lucrarea de față se referă la oxidări de cianalcani oxidări amintite într-un număr restrîns de publicații (6, 7).

Partea experimentală

Oxidarea lauronitrilului s-a efectuat cu oxigen molecular reacția desfășurîndu-se în fază lichidă, atît termic cît și catalitic. În procesul catalitic s-a utilizat naftenatul de ceriu care a fost preparat în laborator printr-o reacție de dublu schimb între naftenatul de sodiu (solubil în apă) și o sare a ceriului la valență inferioară. Instalația și modul de lucru au fost descrise într-o altă lucrare (7, 8). Condițiile în care s-au desfășurat reacțiile de oxidare au fost:

— lauronitril de 99,5% puritate, 181 g.;
— oxigen molecular de 99,3% puritate, 101/h.;
— temperaturi pentru procesul catalitic, 115, 120, 125, 130, 135°C și 120, 125°C pentru procesul termic;
— presiune absolută, 1,15—1,16 kgf/cm^2;
— raport molar catalizator: lauronitril = 1 :150;
— timp de reacție, 300 de minute.

Manuscris predat redacției la data de 3 noiembrie 1979
* Conf. dr. ing.; Cercet. dr .ing., Catedra Chimie organică

Analize

În timpul procesului de oxidare s-au determinat la 15 minute indicii de peroxid, aciditate și saponificare, iar la sfîrșitul reacției s-au mai determinat [în plus] indicii de carbonil și hidroxil.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale sînt redate în figurile 1—3 și în tabelul 1. Acumularea peroxizilor în masa de reacție s-a determinat prin efectuarea indicelui de peroxid (I.P., mg.O/g, fig. 1).

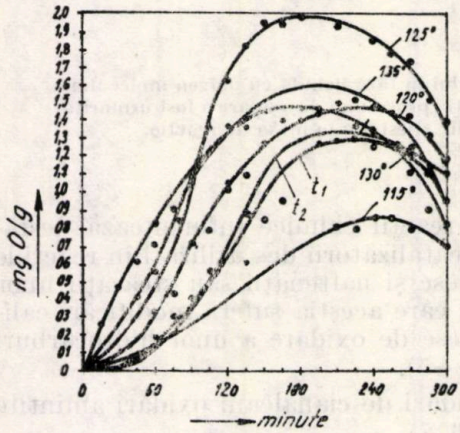


Fig. 1. Variația indicelui de peroxid în funcție de timp la oxidarea lauronitrilului, termic la 120 și 125°C și catalitic la 115, 120, 125, 130 și 135°C.

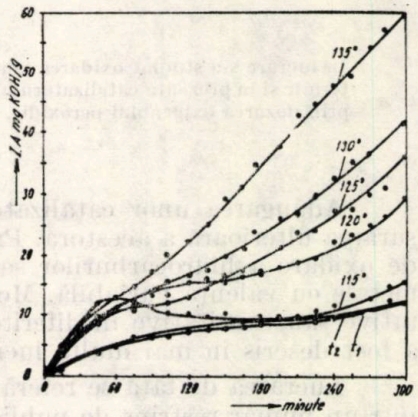


Fig. 2. Variația indicelui de aciditate în funcție de timp la oxidarea lauronitrilului, termic (120, 125°C) și în prezența naftenatului de ceriu la 115, 120, 125, 130 și 135°C.

În absența catalizatorului oxidarea lauronitrilului prezintă o perioadă de inducție de cca. 30 de minute. Prezența naftenatului de ceriu diminuează perioada de inducție, iar acumularea peroxizilor este dependentă de temperatură și în general crește odată cu creșterea acesteia. Acumularea maximă de peroxizi prezintă puncte caracteristice fiecărei temperaturi, iar valorile acestora sînt dependente de temperatură. Peroxizii formați în procesul necatalitic nu au condus la acumulări însemnate de substanțe acide ceea ce a orientat studiul spre cercetarea procesului de oxidare a lauronitrilului în sistem catalitic.

Acumularea finală de substanțe acide libere (I.A., mgKOH/g) este cu atît mai ridicată (în domeniul de temperaturi utilizat), cu cît temperatura de lucru este mai mare (fig. 2). Curbele care redau acumulările de substanțe acide au o formă caracteristică ce presupune că procesul decurge prin reacții consecutive. Tendința de formare a unui palier (micșorarea valorii indicelui de aciditate) după cca. 60 de minute de reacție, se micșorează odată cu trecerea la o nouă treaptă, superioară, a temperaturii de

lucru; se presupune că acizii generați în prima parte a reacției se transformă (parțial) în alți produși, fie prin degradare, fie prin alt tip de reacții.

În procesul de oxidare studiat s-a constatat că se formează cantități apreciabile de esteri (fig. 3). Indicele de ester a rezultat ca diferență între indicele de saponificare (I.S., mgKOH/g) și indicele de aciditate. Se constată că după 50—60 minute de reacție se obțin viteze mai mari în formarea esterilor. Viteza de formare și acumulare a esterilor în procesul de oxidare a lauronitrilului este cu atît mai mare cu cît, temperatura de lucru se mărește. Tendința de formare a unui palier în dinamica acumulării esterilor începe cu atît mai repede cu cît temperatura este mai mică. Esterii formați în timpul oxidării sînt prezenți în masa finală de reacție în cantități apreciabile oferind posibilitatea separării lor prin procedee clasice.

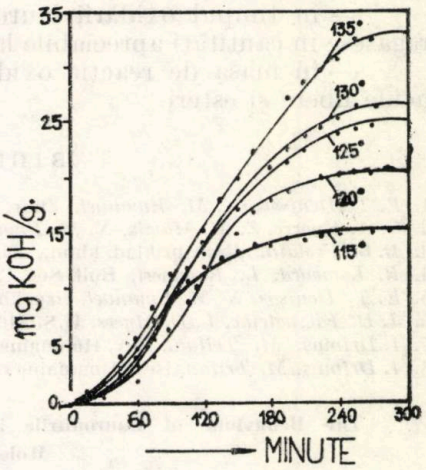


Fig. 3. Variația indicelui de ester în funcție de timp la oxidarea catalitică a lauronitrilului la 115, 120, 125, 130 și 135°C.

Repartiția substanțelor acide rezultate sub formă liberă și sub formă legată în esteri va face obiectul cercetărilor ulterioare.

Determinînd indicii de carbonil (I.CO.) și de hidroxil (I.OH.) pentru masa de reacție obținută după 300 de minute de oxidare a lauronitrilului, s-a observat că atît în cazul oxidărilor termice cît și catalitice se formează și se acumulează substanțe care conțin grupări carbonil și hidroxil (tab. 1); în general valorile acestor compuși cresc cu temperatura.

De remarcat că pentru temperaturile de 130 și 135°C s-au obținut valori mai ridicate decît în celelalte cazuri.

Tabelul 1

Valorile indicilor de carbonil (I.CO) și hidroxil (I.OH) obținute în urma oxidării termice și catalitice a lauronitrilului

Condiții		I.CO, mgO/g.	I.OH, mgKOH/g.
naftenat de ceriu	115°C	1,09	7,36
naftenat de ceriu	120°C	2,17	7,90
naftenat de ceriu	125°C	4,25	6,73
naftenat de ceriu	130°C	8,12	11,08
naftenat de ceriu	135°C	8,93	24,16
termic (t_1)	120°C	3,81	nesemnificativ
termic (t_2)	125°C	6,58	1,14

Concluzii

În urma analizării datelor obținute la oxidarea termică și catalitică a lauronitrilului se constată că :

— în procesul de oxidare a lauronitrilului prezența naftenatului de ceriu diminuează perioada de inducție prezentă în procesul termic la formarea și acumularea peroxizilor și substanțelor acide ;

— în timpul oxidării lauronitrilului se formează și esteri care se regăsesc în cantități apreciabile la sfîrșitul celor 300 de minute de reacție ;

— în masa de reacție oxidată se formează în principal substanțe acide libere și esteri.

BIBLIOGRAFIE

1. *E. T. Denisov, N. M. Emanuel*, Zhur. Fiz. Khim., *30*, 2327 (1956).
2. *G. A. Knorre, Z. M. Maizis, N. M. Emanuel*, Zhur. Fiz. Khim., 29, 710 (1955).
3. *B. G. Freidin*, Zhur. priklad. khim., *30*, 768 (1957).
4. *R. Lombard, L. Rommert*, Bull. Soc. Chim. France, 1956, 36.
5. *E. T. Denisov, N. M. Emanuel*, Uspekhi khim., *29*, 1409 (1960).
6. *J. D. Fitzpatrike, L. D. Myers*, U.S. 2468436, 26 Apr., 1949.
7. *I. Drimuș, M. Trifan*, Rev. Roumaine Chim., *22*, 1053 (1977).
8. *I. Drimuș, M. Trifan*, Rev. Roumaine chim., *24*, 1185 (1979).

The Behaviour of Lauronitrile in Liquid State Oxidation Reaction with Molecular Oxygen

In the work were studied the oxidation of lauronitrile in liquid state with molecular oxygen, the thermal process of oxidation and the oxidation in the presence of catalyst. The developement of the oxidation process was appreciated by determining peroxide, carboxylic and estereal oxygen within the reaction mass.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 542: 547.55

ASPECTE NOI ÎN POLIMERIZAREA ANHIDRIDEI MALEICE

MARGARETA TOMESCU, LIVIU BĂLOIU*

S-a studiat polimerizarea anhidridei maleice în prezență de AIBN. În funcție de condițiile de reacție s-au obținut oligomeri sau polimeri. Structura chimică a poli-anhidridei maleice s-a examinat pe analiza spectrelor IR și UV prin analiza termică.

Introducere

Anhidrida maleică este un monomer care participă cu ușurință la reacții de copolimerizare dar care are capacitate redusă de a homopolimeriza prin mecanism radicalic. Această comportare a fost explicată prin polaritatea mare a dublei legături și prin împiedicare sterică (1).

Polimerizarea radicalică a anhidridei maleice a fost efectuată la presiuni înalte (2, 3), condiții în care sînt favorizate aranjările preferențiale ale moleculelor, ceea ce reduce efectul de împiedicare sterică. Polimerizarea anhidridei maleice a fost realizată și la presiune normală, în prezența concentrațiilor mari de inițiator (4—9).

Din examinarea datelor de literatură se desprinde ideea că polimerizarea anhidridei maleice prezintă o serie de particularități, care îi conferă un caracter deosebit. Astfel:

1. Polimerizarea decurge cu o viteză de reacție mică, chiar la concentrații mari de inițiatori și conduce la formarea de oligomeri și de polimeri cu masă moleculară mică (3—9). Pentru atingerea unor randamente convenabile economic, unele brevete (7—9), au propus folosirea inițiatorilor radicalici în cantități de 5—40% față de monomer, inițiator adăugat inițial sau pe porțiuni.

Joshi (5) a întreprins un studiu cinetic al polimerizării anhidridei maleice constatînd că reacția se caracterizează printr-un transfer înalt de catenă, nedestructiv cu inițiatorul și într-o măsură mai mică cu monomerul. Această concluzie a fost parțial infirmată de rezultatele cercetărilor lui Brown și colaboratorii (6), care au constatat că fragmentele de inițiator din catenă corespund unui transfer limitat de catenă.

Manuscris predat redacției la data de 30 decembrie 1980

* Conf. dr. ing.; Asistent, Catedra Chimie fizică

Reexaminînd aceeași problemă, Kellou și Jenner (3) au constatat că polimerizarea anhidridei maleice este dominată de reacția de transfer degradativ de catenă cu monomerul.

2. Polimerizarea anhidridei maleice este însoțită de dezvoltarea unei colorații intense remarcată atît la polimerizarea în soluție cît și în topitură. Culoarea depinde de natura inițiatorului și a solventului folosit în sinteză. În majoritatea studiilor întreprinse, polianhidrida maleică obținută a fost colorată de la bej la roșu-brun, negru-brun sau violet închis (3—9). Doar în cazul folosirii ca solvent a decalinei, polimerul obținut este alb (6). În literatură nu există explicații referitoare la dezvoltarea colorației în cursul polimerizării.

3. Polimerizarea este însoțită de degajare de CO_2 (3—9), ceea ce s-a explicat printr-o decarboxilare parțială.

În această lucrare ne-am propus să examinăm dezvoltarea culorii în cursul reacției de polimerizare și să caracterizăm polianhidrida maleică sintetizată prin mecanism radicalic.

1. Partea experimentală

1.1. *Materiale.*

Anhidrida maleică (AM) a fost recristalizată din cloroform (P.T. = = 52,6 — 52,8 °C). Inițiatorul de polimerizare, α, α'-azoizobutironitril (AIBN) a fost purificat prin recristalizare din alcool etilic și uscat la temperatura ambiantă. Solvenții au fost purificați prin tehnicile convenționale.

1.2. *Polimerizarea.*

Rețeta 1. Polimerizarea anhidridei maleice a fost efectuată în fiole de sticlă în soluție de metil-etil-cetonă, la 70°C în prezență de 5—20% molar inițiator, timp de 5 ore. Produsul colorat a fost separat din soluție prin precipitare cu eter de petrol, purificat prin reprecipitare și uscat la 50°C, sub vid, pînă la greutate constantă.

Rețeta 2. Polimerizarea anhidridei maleice a fost efectuată în topitură, la 125°C, în prezență de 2% AIBN. Polimerul a fost purificat prin dizolvare în acetonă și precipitare cu eter de petrol.

1.3. Analize.

Conținutul de carbon și hidrogen din polimer a fost determinat prin analiză elementară.

Spectrele IR au fost înregistrate în ulei de parafină și în pastilă de KBr, utilizînd un spectrofotometru SPECORD IR 75 Carl Zeiss Yena în domeniul 400—4000 cm^{-1}.

Spectrele în vizibil ale amestecului de reacție și ale polimerului au fost înregistrate pe un spectrofotometru UV—VIS SPECORD, în domeniul 12500—30000 cm^{-1}.

Derivatograma polimerului a fost înregistrată pe un derivatograf MOM — Budapesta tip OD — 102, prin încălzirea probei în aer cu o viteză de 6°C/minut, în domeniul 25—600°C.

Viscozitatea intrinsecă a soluției de polimer în acetonă a fost determinată la 30°C cu un viscozimetru Ubelhode.

2. Rezultate și discuții

Compusul macromolecular obținut prin polimerizarea anhidridei maleice în prezență de azoizobutironitril se prezintă sub formă de pulbere brun — gălbuie indiferent de procedeul de obținere (soluție sau topitură).

Analiza elementară indică o diferență între datele experimentale și cele teoretice:

% C exp. = 48,5 — 51,9; calculat = 48,98
% H exp. = 4,2 — 4,5; calculat = 2,04
% 0 exp. = 43,6 — 47,3; calculat = 48,98.

Această diferență, remarcată așa cum s-a arătat și de alți autori (3, 6), poate fi explicată pe seama unei decarboxilări parțiale care însoțește polimerizarea.

Polimerul nu posedă punct optic de topire. Prin metoda termogravimetrică s-a constatat că polimerul este stabil pînă la temperatura de 130°C. Din figura 1, care prezintă derivatograma polimerului obținut prin rețeta 2, din curbele TG și DTG se observă că degradarea polimerului decurge în mai multe trepte. Primele două trepte, între 130—310°C, duc la o pierdere în greutate de 44,4%, care probabil se datorează dicarboxilării. Treptele următoare pot corespunde scindării catenelor și degradării oxidative a polimerului. La 600°C, reziduul rămas corespunde la 22,1% din masa inițială.

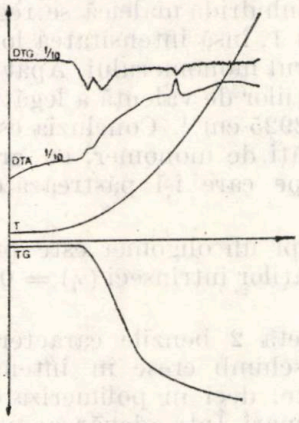


Fig. 1. Derivatograma polianhidridei maleice obținută prin rețeta 2.

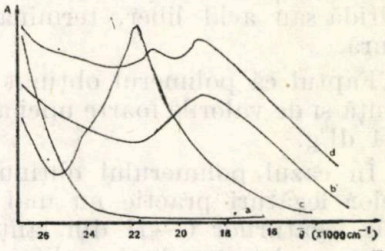


Fig. 2. Porțiuni semnificative din spectrele de infraroșu ale anhidridei maleice și oligomerilor obținuți prin rețeta 1. a = anhidridă maleică; b = produs sintetizat cu 20% molar inițiator; c = produs sintetizat cu 7% molar inițiator.

În fig. 2 se prezintă comparativ spectrele IR ale anhidridei maleice (a) și a două probe de polimer obținute prin rețea 1. Atribuirile benzilor s-au făcut în concordanță cu datele din literatură (3, 6, 10, 11).

Se remarcă prezența benzii de la 1710 cm^{-1} atribuită vibrației de întindere C = 0 din grupările carboxilice libere. Aceasta impune concluzia că în cursul polimerizării o parte din ciclurile anhidridei maleice s-au

deschis, conducînd la grupări acid, concluzie care este confirmată și de analiza elementară și care corespunde și observațiilor altor cercetători (3, 6). Rezultă că polimerul format are o structură complexă, nefiind format în totalitate din unități de anhidridă maleică, cum ar rezulta teoretic. Același fenomen se remarcă și la polimerul obținut prin rețeta 2, unde însă raportul între intensitățile benzilor de la 1710 și respectiv 1780, 1850 cm^{-1} (care corespund vibrațiilor de întindere C = O din anhidrida maleică) este mult deplasat în favoarea grupărilor carboxil libere, care predomină. Ținînd cont de condițiile în care s-a lucrat, anume la o temperatură de 125°C, foarte apropiată de temperatura de 130°C unde începe degradarea polimerului, această rupere masivă a ciclurilor anhidridă nici nu este surprinzătoare.

Grupările anhidridă ca atare, rămase în structura polimerilor, sînt evidențiate atît de cele două benzi de vibrație de întindere C = O deja amintite cît și de banda de la 1235 cm^{-1} care corespunde legăturii C—O—C din anhidridă. Atît în spectrele polimerilor obținuți în soluție cît și a celor din topitură, intensitatea acestei benzi scade pe măsură ce intensitatea benzii de la 1710 cm^{-1} crește, dar banda nu dispare cu totul în nici unul din cazuri.

Benzile corelate cu dubla legătură, anume benzile ce corespund vibrației de întindere C—H de la 3188 și 3120 cm^{-1}, cea care corespunde vibrației de întindere C=C de la 1588 și cea care corespunde vibrației de deformare a cis =C – H de la 690 cm^{-1} din anhidrida maleică se regăsesc și în spectrele produșilor obținuți după rețeta 1, însă intensitatea lor este mai scăzută decît a acelorași benzi din spectrul monomerului. Apar totodată în spectru benzi ce pot fi atribuite vibrațiilor de valență a legăturilor C—H și CH_2 din lanțuri saturate, la 2850 și 2925 cm^{-1}. Concluzia este că polimerul obținut este format din 2—4 unități de monomer, cu grupări anhidridă sau acid liber, terminate cu grupe care își păstrează dubla legătură.

Faptul că polimerul obținut este de fapt un oligomer este pus în evidență și de valorile foarte mici ale viscozităților intrinseci (η) = 0,12—0,34 dl/g.

În cazul polimerului obținut prin rețeta 2 benzile caracteristice dublelor legături practic nu mai apar, în schimb cresc în intensitate benzile legăturilor C—H din lanțuri saturate, deci în polimerizarea în topitură se obțin grade de polimerizare mai mari. Într-adevăr, acest fapt este confirmat și de valoarea viscozității intrinseci, care este în acest caz (η) = 0,86 dl/g, considerabil mai mare față de valoarea obținută pentru polimerul preparat în soluție.

În tabelul 1 prezentăm principalele benzi din spectrele IR ale monomerului și ale polimerilor obținuți prin cele două metode, cu atribuirile respective.

Faptul că produsul macromolecular este colorat a sugerat urmărirea spectrofotometrică a reacției, ceea ce a condus la unele concluzii interesante.

Lucrînd în cuve termostatate la 70°C în metil-etil-cetonă la diferite rapoarte AM/AIBN se constată că după o perioadă de inducție începe să se formeze un compus colorat al cărui spectru prezintă un maxim de absorbție la 19000 cm^{-1} (circa 525 nm), prezentat în fig. 3b. Apoi intensi-

Tabelul 1

Benzi caracteristice din spectrele IR

AM	Oligomer (rețeta 1)	polimer (rețeta 2)	atribuire
—	3580	3580	întindere OH asociat
3188s	3188fs	—	întindere =C—H
3120m	3120s	—	întindere =C—H
1850m	1850m	1850s	întindere C=O anhidridă
1780i	1780i	1780m	întindere C=O anhidridă
—	1710s	1710m	întindere C=O acid
1590m	1590s	—	întindere C=C
1230i	1230i	1230m	întindere C—O—C
690fi	690i	—	deformare =C—H cis

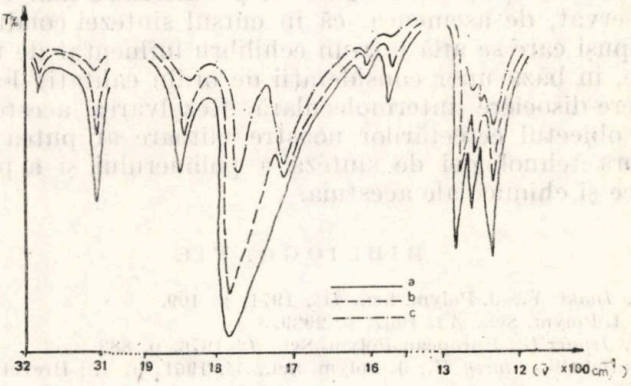


Fig. 3. Spectre de absorbție în vizibil.
a = amestec de AM și AIBN în MEC la momentul inițial; b = spectrul compusului intermediar; c = spectrul compusului rezultat final, la 70°C; d = spectrul soluției după răcire lentă.

tatea benzii începe să scadă și se dezvoltă o altă bandă al cărui maxim de absorbție se situează la 22200 cm^{-1} (circa 450 nm), pentru ca în final banda de la 19000 cm^{-1} să dispară total (fig. 3 c).

Dacă se precipită amestecul de reacție cu eter de petrol și se scoate spectrul de reflexie al polimerului, se obține un spectru practic identic cu cel din fig. 3 c. Dacă însă soluția este răcită lent, banda de la 22200 cm^{-1} începe să descrească, reapărind banda de la 19000 cm^{-1} și în final cele două forme ating un echilibru (fig. 3 d). La încălzire, procesul se desfășoară în sens invers, putînd fi astfel repetat de un număr mare de ori.

O explicație a acestui fenomen ar putea fi apariția unui proces de asociere-disociere, stării asociate corespunzîndu-i banda de la 19000 cm^{-1} iar stării disociate banda de la 22200 cm^{-1}. Reversibilitatea, repetabilitatea și ușurința cu care are loc fenomenul, ca și faptul că avem de a face cu oligomeri cu moleculă relativ mică constituie argumente în favoarea

atribuirii fenomenului unor factori fizici, mai degrabă decît unor reacţii chimice propriu-zise, ca de exemplu unei tautomerii. Între factorii fizici care ar putea determina echilibrul, o asociere intermoleculară prin intermediul unor punţi de hidrogen pare cea mai probabilă. Vom încerca, prin cercetări ulterioare să descriem mai bine acest proces.

Concluzii

În concluzie, cercetările noastre au confirmat o serie de date din literatură, referitoare la faptul că în polimerizarea anhidridei maleice se formează un compus colorat, în structura căruia grupările anhidridă sînt înlocuite parţial cu grupări acide libere sau cu grupări CH_2 provenite prin decarboxilarea parţială a monomerului în cursul procesului de polimerizare.

Am pus în evidenţă faptul că procentul de grupări carboxilice libere creşte o dată cu creşterea temperaturii la care are loc sinteza şi că, pe de altă parte, temperatura mai ridicată, asociată cu lipsa solventului, duce la formarea unor compuşi cu un grad de polimerizare mai ridicat.

Am observat, de asemenea, că în cursul sintezei conduse în soluţie apar doi compuşi care se află într-un echilibru influenţat de temperatură, echilibru care, în baza unor consideraţii de ordin calitativ l-am presupus a fi de asociere-disociere intermoleculară. Rezolvarea acestei probleme, care va face obiectul cercetărilor noastre viitoare ar putea avea efecte notabile asupra tehnologiei de sinteză a polimerului şi a proprietăţilor fizico-mecanice şi chimice ale acestuia.

BIBLIOGRAFIE

1. *Nozakura S., Inaki Y.*, J. Polym. Sci., *D5*, 1971, p. 109.
2. *Hamann S.*, J. Polym. Sci., *A1*, 1967, p. 2939.
3. *Kellou M. S., Jenner G.*, European Polym. Sci., *12*, 1976, p. 883.
4. *Lang J., Pavelich W., Clarey H.*, J. Polym. Sci., *55*, 1961, p. 31; Brevet SUA 3.186.972 (1963).
5. *Joshi R.*, Makromolek. Chem., *53*, 1962, p. 331.
6. *Braun D., Azis el Sayed I., Pomakis J.*, Makromolek. Chem., *124*, 1969, p. 249.
7. *Lancelot Ch. J., Blumberg J. H.*, Brevet RFG 2.154.510, (17 mai 1973).
8. *Henck C., Lederer M.*, Brevet SUA 3.457.240, (1969).
9. *Franz P.*, Brevet Franţa 1.400.556, (1965).
10. *Nakanishi K.*, „Infrakrasnîe spektri s stroenie organiceschih soedinenii", Ed. Mir, Moskva 1965.
11. *Avram M., Mateescu D.*, „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. tehn. Buc. 1966.

The Polymerization of Maleic Anhydride — New Aspects

The polymerization of maleic anhydride in presence of AIBN were studied. The oligomers or polymers were obtained, depending of different conditions of reaction.

The chemical structure of polymaleic anhydride was examined by IR and UV spectra and by thermal analysis.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „ GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 541.127.4

THE EFFECT OF CHANGES IN CHEMICAL POTENTIALS ON THE EQUILIBRIUM OF A GAZEOUS REACTION SYSTEM

I. Equilibrium composition shift from changes in the free enthalpies of formation

FLORIN-EMILIAN DANEȘ, DAN GEANĂ*

Two alternative methods of computation of shifts in equilibrium composition resulting from small changes in chemical potentials in ideal reacting gaseous system are proposed and numerically exemplified by a system with 5 components and 3 independent reactions. Applications of developed procedures for corrections of chemical equilibrium composition by changes in the available standard free enthalpies of formation, in the fugacities, in the temperature a.o. are suggested.

1. Accuracy of the composition at chemical equilibrium

The equilibrium chemical composition in homogeneous system is given by vector x_N of mole fractions of the components in the equilibrium state. A series of standard numerical methods [1, 2] yields the dependence

$$\vec{x}_N = \vec{x}_N(P, T, \vec{b}_M, \tilde{a}_{M,N}, \overrightarrow{\Delta^f G^0_N}) \tag{1}$$

where pressure P and temperatura T are the physical conditions, $\vec{b}_M$ is the vector of elemental abundances, $\tilde{a}_{M,N}$ — the atomic matrix and $\overrightarrow{\Delta^f G^0_N}$ — the vector of standard free entalpies of formation. M and N represent the number of chemical elements and that of the components respectively. An element $a_{i,j}$ of the atomic matrix is the number of atoms of chemical element j in the component i, whereas b_j will denote the abundance of chemical element j in the system.

By constant P, T, $\vec{b}$ and if one neglects computational error, the single source of error in x rests the deviation of any $\Delta^f G^0_i$ value from that employed in (1). By definning δy_i and vy_i with $i \in [1, Z]$ the standard

Manuscript received 20 December 1980

* Assistant Professor dr. eng.; Assistant dr. eng.; Chair of Phisical Chemistry

deviation and the variance respectively of an element i of vector $\vec{y}_Z$, it is possible to write as first order approximation [3]:

$$\delta\vec{x}_N = \widetilde{K}_{N,N} \cdot \delta\overrightarrow{\Delta^f G_i^0}$$

$$v\vec{x}_N = \widetilde{K}'_{N,N} \cdot v\overrightarrow{\Delta^f G_i^0} \tag{2}$$

with

$$K_{i,j} = \text{mod}\frac{\partial(\delta x_i)}{\partial(\delta\Delta^c G_j^0)}, \quad K'_{i,j} = (K_{i,j})^2.$$

Thus random or systematic deviations of the equilibrium composition can be obtained from changes of the same type of chemical potentials by knowing the matrix $\widetilde{K}$.

The aim of this paper is to determine the coefficients $K_{i,j}$. The rised problem was posed in a less general form by Storey [4] but the solution of equation (2) presented by van Zeggeren and Storey [5] is slightly in error (see § 2). Neumann [6] discussed the effect of errors in thermochemical data on the equilibrium composition in specialised terms (using chemical equilibrium constants), whereas Zeleznik and Gordon [7], Pings and coworkers [8, 9] have studied the changes of equilibrium composition in the more general context of the effect of process variables. Recently this general problem was analysed via geometric programming method [10] by means of the sensitivity analysis procedure, previously used by Smith [11].

§2. Basic relation between infinitesimal changes in chemical potentials and in the amounts of components

The free enthalpy of the ideal gaseous system, reduced at an adimensional form by dividing with $R_G T$ (where R_G is the universal gaz constant), is given by

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i(g_i + \ln P + \ln x_i) \tag{3 a}$$

where

$$g_i = \Delta^f G_i^0 / R_G T, \tag{3 b}$$

n_i is the amount (mole number) of component i and

$$x_i = n_i/n$$

where n is the total amount,

$$n = \sum_{i=1}^{N} n_i$$

The equilibrium condition

$$G = \text{minim},$$

leads, for a small (second order) shift to another equilibrium state, to

$$0{,}5\ \delta^2 G = \text{minim} \tag{4}$$

as resulting from a Taylor's series truncated after the second order term

$$G = G_0 + \delta G + 0{,}5\ \delta^2 G,$$

taking into account the conditions $G_0 = \text{minim}$, $G = \text{minim}$, $\delta G = 0$. By considering $\overrightarrow{\delta n}$ and $\overrightarrow{\delta g}$ as variables, it results :

$$\delta^2 G = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial g_i \partial g_j} \delta g_i \delta g_j + \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_i} \delta n_i \delta n_j + 2 \frac{\partial^2 G}{\partial g_i \partial n_j} \delta g_i \delta n_j \right) \tag{5}$$

This equation was given by van Zeggeren and Storey [5] without the factor 2 at the last term within brackets.

Differentiating (3 a) one obtains

$$\partial^2 G / \partial g_i \partial g_j = 0$$

$$\partial^2 G / \partial n_i \partial n_j = -1/n, \ \forall i \neq j$$

$$\partial^2 G / \partial n_i^2 = 1/n_i - 1/n$$

$$\partial^2 G / \partial g_i \partial n_j = 0, \quad \forall i \neq j$$

$$\partial^2 G / \partial g_i \partial n_i = 1$$

and substitution in eq. (5) transforms (4) in

$$F = \sum_{i=1}^{N} \delta n_i \delta g_j + \sum_{i=1}^{N} (\delta n_i)^2 / (2 n_i) - \left(\sum_{i=1}^{N} \delta n_i \right)^2 \Big/ 2(2n) = \text{minim} \tag{6}$$

The variables n_i are not independent but subjected to the atomic balance restrictions

$$\sum_{i=1}^{N} a_{i,j} n_i - b_j = 0, \quad \forall j \in [1, M] \tag{7}$$

which become, by differentiating with constant b_j:

$$\sum_{i=1}^{N} a_{i,j}\delta n_i = 0, \quad \forall j \in [1, \mathrm{M}] \tag{8}$$

The solution of the constrained extremum problem (6, 8) leads to the searched dependence $\overrightarrow{\delta n} = f(\overrightarrow{\delta g})$. In what follows we develop two solving methods, called shortly "lambda" and "theta".

3. Method „lambda"

Denoting by $\lambda_j, j \in [1, \mathrm{M}]$ the Langrange multipliers of the restrictions (8), the constrained minimum (6) will be given by

$$\partial \left(F - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} a_{i,j}\lambda_j \delta n_i \right) \Big/ \partial(\delta n_i) = 0, \quad \forall i \in [1, N].$$

Differentiating and then multiplying by x_i:

$$\frac{\delta n_i}{n} + x_i \left(\delta g_i - \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{N} \delta n_i - \sum_{j=1}^{M} a_{i,j}\lambda_j \right) = 0, \quad \forall i \in [1, \mathrm{N}].$$

With the notations

$$\lambda_{M+1} = \left(\sum_{i=1}^{N} \delta n_i \right) \Big/ n \tag{9 a}$$

$$a_{i,M+1} = 1, \quad \forall i \in [1, \mathrm{N}] \tag{9 b}$$

the precedente equation becomes

$$-\delta n_i/n + x_i \left(-\delta g_i + \sum_{j=1}^{M+1} a_{i,j}\lambda_j \right) = 0, \quad \forall i \in [1, \mathrm{N}] \tag{10}$$

After a multiplication of eq. (10) by $a_{i,j}$, where $k \in [1, \mathrm{M} + 1]$, it results by summation

$$-\left(\sum_{i=1}^{N} a_{i,k}\delta n_i \right) \Big/ n + \left(\sum_{j=1}^{M+1} \sum_{i=1}^{N} x_i a_{i,k} a_{i,j}\lambda_j \right) = \sum_{i=1}^{N} a_{i,k} x_i \delta g_i, \quad \forall k \in [1, \mathrm{M} + 1] \tag{11}$$

Taking into account eqs. (8), the expression within the first brackets vanishes for every $k \leqslant M$, whereas if $k = M + 1$ this expression becomes (considering eqs. (9)) λ_{M+1}. This way, the unknowns δn_i dissapear from

eqs. (11), which become equivalent to the following linear system of $(M + 1)$ equations in λ_j:

$$\sum_{j=1}^{M+1} c_{k,j}\lambda_j = e_k, \quad \forall k \in [1,\ M+1] \tag{12}$$

where

$$e_k = \sum_{i=1}^{N} x_i a_{i,k}\delta g_i \tag{13 a),}$$

$$c_{M+1,\,M+1} = 0 \tag{13 b)}$$

$$c_{k,j} = \sum_{i=1}^{N} x_i a_{i,k} a_{i,j}, \quad kj \neq (M+1)^2 \tag{13 c)}$$

After solving the system (12), one obtains the composition shift from (10), taking into account the relation $\delta x_i/x_i = \delta n_i/n_i - \sum_{i=1}^{N} \delta n_i/n$:

$$\delta x_i = x_i\left(-\delta g_i + \sum_{j=1}^{M} a_{i,j}\lambda_j\right) \tag{14}$$

4. Method „theta"

The changes in equilibrium composition of the reaction system can be represented by the vector $\vec{\xi}_R$ of reaction extents for a number R of independent reactions, where

$$R = N - M$$

By using reduced differential reaction extents, $\theta_j = \delta\xi_j/n$, $\forall j \in [1, R]$, the infinitesimal changes δn_i in the amounts of components can be expressed by

$$\delta n_i = n\sum_{j=1}^{R} \nu_{i,j}\theta, \quad \forall i \in [1, N],$$

where $\nu_{i,j}$ is the stoichiometric coefficient of the component i in the reaction j.

After substitution of δn_i in (9a), one obtains an unconstrained minimum problem in the $\vec{\theta}$ variables:

$$F' = \sum_{i=1}^{N}\left[2\delta g_i\left(\sum_{j=1}^{R}\nu_{i,j}\theta_j\right) + \left(\sum_{j=1}^{R}\nu_{i,j}\theta_j\right)^2\right] - \left(\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{R}\nu_{i,j}\theta_j\right)^2 = \text{minim}$$

From the conditions $\partial F'/\partial \theta_j = 0$ and by denoting

$$\mu_j = \sum_{i=1}^{N} \nu_{i,j}, \quad \forall j \in [1, R] \tag{17}$$

it results a linear system of R equations in the unknowns θ_j:

$$\sum_{j=1}^{R} C_{k,j}\theta_j = E_k, \quad \forall k \in [1, R] \tag{18}$$

where

$$E_k = \sum_{i=1}^{N} \nu_{i,k}\delta g_i, \quad \forall k \in [1, R] \tag{19 a),}$$

$$C_{k,j} = \mu_k\mu_j - \sum_{i=1}^{N} (\nu_{i,j}\nu_{i,k}/x_i), \quad \forall k \in [1, R] \cap \forall j \in [1, R] \tag{19 b)}$$

Solving the system (18) one obtains from (16, 17), by using $\delta x_i = \left(\delta n_i - x_i \sum_{i=1}^{N} \delta n_i\right)\Big/ n$:

$$\delta x_i = \sum_{j=1}^{R} \theta_j(\nu_{i,j} - x_i\mu_j), \quad \forall i \in [1, N] \tag{20}$$

5. Example

For the ideal gaseous system of components C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4 and H_2, with index $i = 1, 2, 3, 4, 5$ respectively, the standard free enthalpies of formation at 1300 K $\Delta^f G^0_{1300,i}$, (cal/mol), are respectively 35899, 28997, 33710, 5874 and 0. Using an initial composition of 1.746% C_2H and 98.254% C_2H_4 one obtains at $P = 9.84$ atm the following equilibrium composition (mole fractions x of components in the order given above, multiplied by 10^6): 442487, 101550, 259, 454095 and 1609. One searches the changes in equilibrium composition due to following deviations of the standard free enthalpies of formation from the first considered values: $\delta\Delta^f G^0_{1300,1} = +50$ cal/mol and $\delta\Delta G^0_{1300,3} = -120$ cal/mol.

Solution: $N = 5$, $M = 2$ and $R = 3$ by eq. (15). The degree of the linear equation system is the same ($M + 1 = R = 3$) in both methods. With $T = 1300$ K and $R_G = 1.9804$ cal·mol^{-1}K^{-1}, eq. (3b) leads to $\delta g_i = 0$ by $i \in \{2, 4, 5\{$, $\delta g_1 = 0.019362$ and $\delta g_3 = -0.046470$.

Method lambda: taking as "elements" 2H ($j = 1$) and C($j = 2$), the "atomic" matrix extended by (9b) is:

$$\tilde{a} = \begin{Vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 2 & 1 \\ 3 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{Vmatrix}.$$

By (13c): $x_{11} = a_{11}^2 x_1 + a_{21}^2 x_2 + a_{31}^2 x_3 + a_{41}^2 x_4 + a_{51}^2 x_5 = 2.669007$, $c_{12} = a_{11}a_{21}x_1 + a_{12}a_{22}x_2 + a_{13}a_{23}x_3 + a_{14}a_{24}x_4 + a_{15}a_{25}x_5 = 2.200918$ and similarly $c_{22} = 2.631279$, $c_{13} = c_{31} = 1.556163$, $c_{23} = c_{32} = 1.542687$, whereas by (13b): $c_{33} = 0$. From (13a) $e_1 = a_{11}x_1\delta g_1 + a_{31}x_3\delta g_3 = 0.0085313$ and similarly $e_2 = 0.0171108$, $e_3 = 0.0085540$. The solution of system (12) with the above obtained coefficients c, e is: $\lambda_1 = -0.0068583$ $\lambda_2 = 0.0124640$ (calcn. of λ_3 is not necessary). By relation (14) $\delta x_1 = x_1(-\delta g_1 + a_{11}\lambda_1 + a_{12}\lambda_2) = -0.0005718$. It results similarly following δx_i values:

i	1	2	3	4	5
$10^7\delta x_i$	−5718	11835	131	−5688	−110

Method theta. With the following choice of independent reactions: (1) $2C_2H_2H_2 = 3C_2H_4$; (2) $C_2H_2 + 4CH_4 = 3C_2H_6$ and (3) $C_2H_2 + 3H_2 = 2CH_4$, the stoichiometric matrix becomes

$$\tilde{\nu} = \begin{Vmatrix} -2 & -1 & -1 \\ 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ -2 & -4 & 2 \\ 0 & 0 & -3 \end{Vmatrix}$$

From (17) it results: $\mu_1 = \nu_{11} + \nu_{21} + \nu_{31} + \nu_{41} + \nu_{51} = -1$, $\nu_2 = -2$, $\nu_3 = -2$. With (19b) one obtains $C_{11} = \mu_1^2 - \sum_{i=1}^{5} \nu_{i,1}/x_i = 1 - (4/x_1 + 9/x_2 + 4/x_4) = -105.4848$, $C_{12} = C_{21} = \mu_1\mu_2 - \sum_{i=1}^{5} \nu_{i,1}\nu_{i,2}/x_i = 2 - (2/x_1 + 8/x_4) = -20.13737$, than $C_{22} = -34782.53$, $C_{13} = C_{31} = 6.288823$, $C_{23} = C_{32} = 19.35751$ and $C_{33} = -5602.605$. From (19a) $E_1 = \nu_{11}\delta g_1 + \nu_{31}\delta g_3 = -0{,}038724$, $E_2 = -0.158772$, $E_3 = -0.019362$. The solution of the system (18) is: $\theta_1 = 366505.10^{-9}$, $\theta_2 = 4355.10^{-9}$ and $\theta_3 = 3882.10^{-9}$. By eqs. (20): $\delta x_1 = \theta_1(\nu_{1,1} - x_1\mu_1) + \theta_2(\nu_{1,2} - x_1\mu_2) + \theta_3(\nu_{1,3} - x_1\mu_3) = -5718.10^{-7}$. The other changes δx_i result similarly and are identic to the values obtained by method "lambda".

6. Discussion

1. The choice between the procedures lambda and theta may be made by taking following differences into account:

a) Number of equations (or unknowns) of the system, which is $M + 1$ (lambda) and $R = N - M$ (theta).

b) Start matrix: $\tilde{a}$ (lambda) is always known, whereas $\tilde{\nu}$ (theta) must be supplementarly computed, except when it was previously used for computing of $\vec{x}$, as in the methods of composition calculation from equilibrium constants [1] or from reaction extents [12].

c) Magnitude of numbers which appear in the system matrix — coefficients c and C from (13x) and (19b) respectively. Computation of c implies multiplication by x_i in the method lambda, whereas that of C implies division by x_i in the method theta. Thus it may be possible to obtain by the second method coefficients C which are higher as the maximum number allowable in computer, when a x_i is too small.

2. The resulting x_i are by both methods proper only when the shifts in the equilibrium composition are relatively small ($\delta x_i/x_i \ll 1$). Otherwise, the truncation after second order terms of Taylor's series (as in § 2) do not suffice, and one recomandes a new ab initio computation of equilibrium composition, starting from the corrected $\Delta^f G_i^0$ values, $\vec{x} = \vec{x}(\overrightarrow{\Delta^f G^0} + \overrightarrow{\delta\Delta^f G^0})$.

The previous experience shows that the standard deviation σx_i^{calc} by the computation of $\vec{x}$ from $\overrightarrow{\Delta^f G^0}$ is :10^{-3}, 10^{-4} and 0.1 x_i, at $x_i = 1$, $x_i = 0.01$ and $x_i \to 0$ respectively. Thus we suggests to use the general dependence :

$$\sigma x_i^{\text{calc}} = x_i(0.1 + x_i)/(1 + 1000\, x_i) \tag{21}$$

and to teste that

$$|\delta x_i| < \sigma x_i^{\text{calc}}, \quad \forall i \in [1, N] \tag{22}$$

If (22) is not fulfilled, the simple correction $\vec{x} = \vec{x}(\overrightarrow{\Delta^f G^0}) + \vec{\delta x}(\overrightarrow{\delta\Delta^f G^0})$ of the old composition becomes insufficient and it will be necessary to recalculate the equilibrium composition from $\vec{x} = \vec{x}(\overrightarrow{\Delta^f G^0} + \overrightarrow{\delta\Delta^f G^0})$.

3. Possible application of developed methods are :

a) Correction of equilibrium composition, when more accurate $\Delta^f G_i^0$ values than those used in the initial calculation become available.

b) Change of equilibrium composition by small temperature change [12]. In this case :

$$\delta g_i = -(\Delta^f H_i^0/R_G T^2).\, \delta T$$

where $\Delta^f H_i^0$ is the standard enthalpy of formation of component i.

c) Determination of the end point in itterative computation of equilibrium composition $\vec{x}$ from the program $G = \min$, with G given (3a) and the constraints (7). After obtaining by the k-th itteration a vector $\vec{x}^{(k)}$ supposed sufficiently near to the true solution, the next vector is computing by

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} + \vec{\delta x}(\vec{x}^{(k)}, \overrightarrow{\delta\Delta^f G^0})$$

The calculation ends when condition (22) is satisfied. d) Introduction of nonideality correction for gas mixing, by means of composition dependent fugacity coefficients $\gamma_i(T, P, \vec{x})$. That implies another series of itterations

with succesive calculations of $\vec{x}(\vec{\gamma})$ and $\vec{\gamma}(\vec{x})$; the computation step $\vec{x}^{(k+1)} = f(\vec{x}^{(k)}, \vec{\gamma}^{(k+1)})$ needs generally to solve the constrained minimum program (3a ,7) with modification of the equation (3b) to

$$g_i = (\Delta^f G_i^0 / R_G T) + \ln \gamma_i \qquad (23)$$

It may be possible to avoid the solution of the problem (3a, 23) by using the simple correction

$$\vec{x}^{(k+1)} = \vec{x}^{(k)} + \vec{\delta x}^{(k+1)}$$

where

$$\vec{\delta x}^{(k+1)} = f(\vec{x}^{(k)}, \vec{\delta g}^{(k)})$$

and

$$\vec{\delta g}^{(k)} = \vec{\ln \gamma}^{(k+1)} - \vec{\ln \gamma}^{(k)}$$

e) Determination of the *functional* dependence $\delta\vec{x}(\delta\vec{\Delta^f G^0})$, what is the objective of the next communication in this series.

Conclusions

Two methods are developed for computing the equilibrium composition shift by changes in the standard free enthalpies of formation of the system components.

Each method consists in solving a linear system. There are $M + 1$ and R unknowns in the first (λ) and in the second (θ) method respectivelly, where $R = N - M$, N and M being the number of components and that of chemical elements respectively. From the determined $\vec{\lambda}$ or $\vec{\theta}$ result, as linear functions, the corrections δx_i of the mole fractions x_i, $\forall i \in [1, N]$.

The applications of these methods are limited to small relativ changes of x_i.

REFERENCES

1. *F. van Zeggeren, S. Storey*, "The Computation of Chemical Equilibria", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
2. *R. Holub, P. Vonka*, "The Chemical Equilibrium of gaseous systems", Akademia, Prague, 1975.
3. *S. Brandt*, "Statistical and Computational Methods in Data Analysis", North Holland Publ., Amsterdam 1970.
4. *S. Storey*, Can. J. Chem. Eng., 43, 168 (1965).
5. op. cit. [1], p. 50.
6. *K. Neumann*, in "Progr. Int. Res. on Thermodyn. and Transport Properties", Academic Press, New-York, 1962, p. 209.
7. *F. Zeleznik, S. Gordon*, Ind. Eng. Chem., 60, 27 (1968).
8. *C. Pings*, Chem. Eng. Sci., 16, 171, (1961).
9. *A. Larsen, C. Lu, C. Pings*, ibid,. *23*, 289 (1968).
10. *J. Dinkel, R. Lakshmanan*, J. Eng. Mathemat., 9, 343 (1975); Comput. Chem. Eng., 1, 41 (1977).
11. *W. R. Smith*, Can. J. Chem. Eng., 47, 95 (1969); Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 69 (1978).
12. *D. Geană, F. E. Daneș*, Rev. Roumaine Chim., 26, 947 (1981).

Efectul variaţiilor potenţialelor chimice asupra compoziţiei de echilibru într-un sistem gazos real. I. Deplasarea compoziţiei de echilibru ca urmare a modificărilor entalpiei libere de formare

Două metode alternative de calcul al compoziţiei de echilibru provenite din variaţii mici ale potenţialelor chimice într-un sistem gazos ideal cu reacţii, au fost propuse şi exemplificate de un sistem cu 3 reacţii independente şi 5 componente.

Se propun aplicaţii ale procedurii dezvoltate pentru corectarea compoziţiei de echilibru la modificări ale potenţialelor standard de formare ale fugacităţilor şi ale temperaturii.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 666+547.458.6: 66.022.35

STUDIUL UNOR ADAOSURI ACCELERATOARE ALE AMESTECURILOR DE FORMARE PE BAZĂ DE STICLĂ SOLUBILĂ

MARCELA MUNTEAN, IRINA IONESCU, IOANA JITARU, MELANIA GUȚUL, CORNELIA GURAN*

Lucrarea își propune caracterizarea fizico-chimică a unor substanțe pe bază de amidon, care pot fi utilizate ca adaosuri acceleratoare ale amestecurilor de formare cu sticlă solubilă.

Se compară capacitatea acceleratoare a produsului indigen cu cea a unui produs de import.

Introducere

Cei mai des utilizați aditivi în tehnologia amestecurilor de formare de tip nisip-silicat de sodiu, sînt cei pe bază de amidon.

În literatura de specialitate [1—4] se semnalează că, pentru a fi folosit în turnătorie ca adaos în amestecurile de formare amidonul se tratează cu anumite cantități de apă, se încălzește la o anumită temperatură și se usucă imediat.

În soluția obținută molecula de amidon se păstrează ca o macromoleculă. La hidroliza mai avansată se obțin, trecînd prin diferite stadii, amidonuri solubile, dextrine albe, dextrine galbene, sirop de glucoză, glucoză, iar la o scindare cu 90% acizi, se obțin „soluții convertite" de amidon din care prin cristalizare se poate separa unitatea de bază a amidonului, dextroza (fructoza, *d*-glucoza).

Toate sorturile de amidon conțin cantități mici de lipide, cationi și H_3PO_4.

În lucrare se testează o serie de produși indigeni pe bază de amidon îmbibat care să înlocuiască produsul de import folosit ca liant pentru amestecurile de formare utilizate în turnătorie.

Analiza chimică elementară, analiza spectrală IR și analiza termică efectuată atît pe produsul de import cît și pe produșii indigeni, propuși ca înlocuitori, confirmă compoziția chimică și structura asemănătoare a acestora.

Manuscris predat redacției la data de 30 ianuarie 1981

* Șef lucrări dr. ing., Catedra Tehnologia silicaților; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Asistent; Asistent, Catedra Chimie anorganică.

1. Partea experimentală

1.1. *Datele analizei chimice elementare.*

Rezultatele analizei chimice a produsului *A* (import) (prezentate în tabelul 1) au fost comparate cu acelea ale amidonului solubil (Reactivul), ale amidonului din cartofi (date prezentate de literatură) şi ale înlocuitorilor propuşi (produsul *B* şi produsul *C*).

Tabelul 1.

Datele analizei chimice elementare ale produsului A şi ale produşilor propuşi ca înlocuitori (B, C)

	Produs A	Amidon din cartofi	Amidon solubil (Reactivul)	Produs B	Produc C
Umiditate g% g%	21,70	14	11,61	6,34	11,32
Aciditate (pH)	1,65	2,5	1,07	1,61	1,25
Substanţe proteice g%	0,56	0,1—1,5	0,75	0,52	0,54
Cenuşă g%	0,02	0,4	0,20	0,08	0,74
grăsimi g%	—	0,08—0,03	—	—	—
Capacitate de legare a apei ml/lg produs	—	0,75	0,75	0,66	4,70

1.2. *Datele analizei spectrale în IR*

Din datele analizei chimice prezentate mai sus, se observă că produsul *A* conţine în principal amidon (compus din clasa hidraţilor de carbon).

Amidonul aparţine grupei complexe de substanţe naturale din clasa hidraţilor de carbon macromoleculari (polizaharidă). Amidonul este constituit din unităţi glucopiranozice unite prin legături glucozidice cu eliminarea unei molecule de apă, astfel încît compoziţia sa chimică corespunde formulei $(C_{10}H_{10}O_5)_n$, [2, 3].

Amidonul nu este o substanţă unitară ci un amestec de două polizaharide : amiloză şi amilopectină. Amiloza se compune din lanţuri lungi, răsucite de unităţi gluco-piranozice, de loc sau foarte puţin ramificate. Are o greutate moleculară $\simeq$ 50000, corespunzînd unui grad de polimerizare $n = 300$. Amiloza este componenta care dă coloraţia albastră cu iodul.

Amilopectina, spre deosebire de amiloză, este puternic ramificată în poziţiile 1, 6 şi are o greutate moleculară $\simeq 300000-500000$, corespun-

zător unui grad de polimerizare $n = 3000$. Cu iodul, amilopectina dă o coloraţie roşie brună.

Amidonul este insolubil în apă rece. Apa caldă produce o umflare a granulelor, care la temperaturi nu prea ridicate se sparg şi formează soluţii viscoase sau geluri. La răcire, acestea se transformă într-un gel rigid, omogen, translucid, numit cocă.

Printre componentele amidonului, numai amilopectina are proprietatea de a forma coca.

Formarea acestei coci se datoreşte pierderii mobilităţii care caracterizează molecula substanţei dizolvate. Soluţiile de amidon, ţinute la rece, prezintă fenomenul „retrogradării amidonului", depunîndu-se o parte mai greu solubilă. De fapt, „amidonul retrogradat" este amiloza, sau o fracţiune mai bogată în amiloză.

Din studiile făcute asupra produsului *A*, am constatat că acesta conţine un amidon cu un conţinut mai bogat în amilopectină.

Produşii folosiţi de noi ca înlocuitori *B*, *C* (produşi secundari în industria amidonului), au totuşi un conţinut ceva mai ridicat în amiloză faţă de produsul *A*.

Spectrele IR ale hidraţilor de carbon, chiar şi ale celor mai simpli au un aspect complex. Interpretarea spectrelor acestor compuşi se bazează pe studiul spectrului tetrahidropiranului care poate fi considerat ca sistem heterociclic fundamental.

Spectrul tetrahidropiranului a fost interpretat prin analogie cu forma scaun a cicloxehanului. S-a atribuit vibraţiei de deformaţie simetrică a inelului o frecvenţă de 813 cm^{-1}, iar vibraţiei de deformaţie a inelului frecvenţa de 875 cm^{-1}.

Pentru caracterizarea hidraţilor de carbon se folosesc benzile din regiunea 730—950 cm^{-1}, corelate cu vibraţiile de inel ale tetrahidropiranului şi cu vibraţiile de deformare C—H din legăturile semiacetalice.

În regiunile de frecvenţă mai înalte apar vibraţiile C—O, C—H, şi C—C, care complică mult interpretarea spectrelor (5, 6).

În fig. 1 sînt prezentate spectrele IR ale produsului de import şi ale celor doi produşi testaţi ca înlocuitori.

În tabelul 2 sînt sintetizate principalele frecvenţe de absorbţie şi atribuirile lor probabile din spectrele compuşilor studiaţi.

Trebuie menţionat că spectrul IR al produsului *A* a fost înregistrat după evaporarea în aer a solventului pe care îl conţinea.

În spectru nu apar deci, benzile caracteristice solventului.

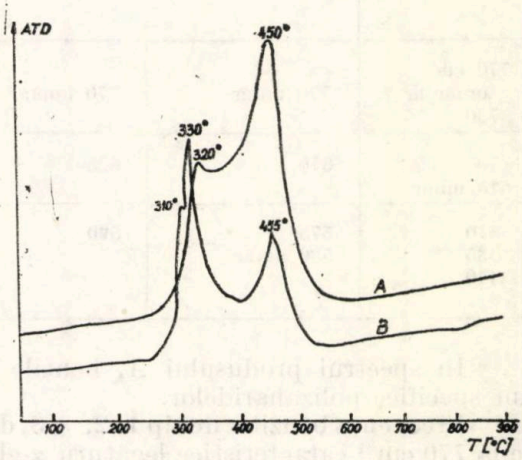


Fig. 1. — Analiza termodiferenţială a produsului A şi a produsului B.

Tabelul 2

Frecvenţele IR caracteristice şi atribuirile lor probabile pentru produşii A, B şi C

Produs A (cm^{-1})	Produs B (cm^{-1})	Produs C (cm^{-1})	Atribuiri
3200—3600	3410—3420 3330 (umăr) 3230 umăr 3040	3590—3400 3370 (umăr)	νOH neasociat νOH asociat νNH
2940 cu umăr la 2900	2940	2990—2900	νCH
1650	1650	1680—1620	δHOH
1430	1460—1330	1480—1400	δOH
1370			δCH_2
1240	1240 umăr	1250	δOH sau δCH_2
1160	1150	1190	neatribuită
1120	1120	1120	neatribuită
1090 umăr	1080	1050	neatribuită
1040	1040—101	1020	neatribuită
940	940	975	bandă tip 1 caracteristică vibraţiei inel
850 cu umăr la 860	850 umăr	810—860	bandă tip 2 caracteristică vibraţiei δCH_2 de la atomul de C glicozidic
770 cu umăr la 730	770 umăr	770 umăr	vibraţie simetrică de inel
70 615 umăr	640	625	$\gamma PO\ (PO_4^{3-})$
570 535 440	575 530 umăr	590	$\delta OPO(PO_4^{3-})$

În spectrul produsului *A*, benzile de domeniul 3600—1040 cm^{-1} sînt specifice polizaharidelor.

Frecvenţa benzilor de tip 1, 2, şi 3, de la 940 cm^{-1}, 850 cm^{-1} respectiv de la 770 cm^{-1} caracteristice legăturii α-glucozidică din resturile de monozaharidă este un argument în plus pentru a arăta prezenţa polizaharidelor de tip amidon în produsul *A*.

Prezența substanțelor proteice în produsul *A*, așa cum indică analiza chimică elementară nu poate fi confirmată de analiza spectrală IR, deoarece domeniul 2980—3510 cm^{-1} în care apare frecvența vibrațiilor de legătură ν_{NH} (din substanțele proteice) este mascat de frecvența ν_{OH} asociat și ν_{OH} neasociat caracteristice polizaharidelor.

Spectrul IR al produsului *A*, în domeniul 615—440 cm^{-1} prezintă benzi caracteristice grupării fosfat, pusă, de asemenea, în evidență prin analiza chimică elementară.

În tabel sînt prezentate și frecvențele caracteristice produselor indigene propuse ca înlocuitori, produsul *B* și produsul *C*.

Din alura generală a spectrelor, ca și din datele cuprinse în tabel rezultă că atribuirile pentru produșii *B* și *C* se pot face cu ușurință, frecvențele observate fiind identice cu acelea ale produsului *A*.

Se observă totuși, din studiul spectrelor IR din domeniul 400—770 cm^{-1}, că produsul *B* se apropie mai mult ca structură și compoziție de produsul *A*.

1.3. *Datele analizei termodiferențiale*

Datele analizei termodiferențiale (fig. 1) confirmă rezultatele obținute cu ajutorul spectroscopiei IR.

Pe termogramele produșilor *A*, *B*, *C*, se observă practic aceleași efecte exotermice situate în domeniul de temperaturi de 310—330°C și respectiv 450—455°C.

Totuși, se observă o inversiune în ceea ce privește amplitudinea picurilor efectelor exoterme, fapt care se poate atribui gradului de policondensare diferit al celor două produse pe bază de amidon. Presupunem că la produsul *B* apare foarte probabil un grad de policondensare mai ridicat.

Concluzii

Analiza chimică elementară, spectrele IR și analiza termodiferențială confirmă compoziția și proprietățile fizico-chimice asemănătoare ale produselor *A*, *B* și mai puțin *C*.

Pe baza acestor date se poate considera că produsul indigen *B* poate înlocui cel mai bine produsul de import folosit ca adaos în amestecurile de formare.

2. Tehnici de lucru

Analiza chimică elementară. Analiza produșilor *A*, *B*, *C*, s-a efectuat conform STAS 7—69.

Conținutul în cationi, PO_4^{-3}, Cl^- s-a analizat conform literaturii de specialitate. (7, 8, 9).

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru UR 10, la temperatura camerei. Înregistrările s-au făcut în domeniul 400—4000 cm^{-1}, cu o precizie de ± 5 cm^{-1}, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a efectuat la un derivatograf Paulik — Paulik-Erdey (Ungaria) cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, GT, GTD și ATD. Domeniul de temperatură folosit 20—1000°C.

Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire 10°/minut, sensibilitatea sistemului de încălzire a fost de 100 mg și proba standard folosită, Al_2O_3 calcinat.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. Winnacker, E. Weingaertner*, Tehn. Chimică Organică vol. IV. Editura Tehnică, 1959, București pag. 5.
2. *C. D. Nenițescu*, Chimie generală, vol. II, Ed. Tehnică București 1958, pag. 313.
3. *O. Haciadur, A. Nicolau*, Fabricarea amidonului, glucozei și dextrinei, Editura Tehnică București, 1966, pag. 34.
4. *S. Scerbecov*, Controlul și producția de amidon, Editura Tehnică, București, 1962.
5. *M. Avram, Gh. D. Mateescu*, Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Ed. Tehnică, București, p. 185.
6. *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York, London, 1963, pag. 111.
7. *C. Macarovici*, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, Ed. Tehnică, București, 1979.
8. *Charlot*, Les methodes de la Chimie analytique 1966, pag. 853.
9. *C. Liteanu*, Chimie analitică cantitativă. Editura did. și ped. 1964, p. 479.

The Study of Some Accelerating Admixture for Sand Moulding with Glass Water

The paper deals with the physico-chemical characterisation of some substances of starch nature which can be used as accelerating admixture for sand moulding with glass water.

The accelerating capacity of this admixture is compared with that of other foreign admixture.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 546.212.05: 661.183.123

CONTRIBUȚII LA DESALINIZAREA APEI DE MARE

GHERGHINA TUDORACHE, CONSTANTIN PÎRVU*

În această lucrare s-a studiat posibilitatea desalinizării apei de mare prin schimb ionic.

Problema apei dulci, element hotărîtor în existența vieții, devine din ce în ce mai acută, ca urmare a creșterii populației, a ridicării nivelului de trai și a activității economice în plină expansiune.

În prezent în toată lumea o atenție deosebită se acordă obținerii apei dulci din apa de mare, concomitent cu valorificarea unor elemente utile (1).

Este cunoscut faptul că apa de mare nu este numai o sursă de sare deosebit de importantă, dar în ultimii 40 ani, apa de mare acoperă în întregime cererea mondială de brom ca și marea majoritate a cererilor de compuși de magneziu și potasiu (2—3).

Interesul deosebit manifestat în legătură cu posibilitatea recuperării unor minerale din apa de mare se bazează pe următoarele considerente:

— resursele minerale terestre pe plan mondial, sînt în continuă scădere (într-o proporție alarmantă);

— ținînd seama de creșterea cerințelor de anumite elemente, se consideră că resursele economice mondiale de: cupru, plumb, staniu, zinc, uraniu, bor, se vor epuiza complet spre sfîrșitul acestui secol.

Oceanele și mările conțin însă cantități mari din aceste elemente (și din altele) este numai necesar să se găsească metodele adecvate pentru recuperarea lor (4).

Mărimea rezervei pe care o reprezintă elementele indicate în apa de mare, poate fi judecată după considerentul că mările și oceanele conțin circa $4{,}5.10^9$ uraniu (deși uraniul se găsește într-o concentrație medie de 0,003 p.p.m.).

De aceea apa de mare este considerată în prezent ca o sursă practică de uraniu pentru a susține programele de energie nucleară, atunci cînd depozitele terestre de uraniu vor deveni insuficiente.

O altă cauză a interesului imediat manifestat față de recuperarea mineralelor din apa de mare, este acceptarea generală a procesului desalinizării, ca soluție finală pentru aprovizionarea cu apă dulce.

Manuscris predat redacției la data de 31 martie 1980

* Conf. dr. ing.; Asist., Catedra Chimie anorganică

Posibilitatea de a desaliniza apele sărate, la un preț convenabil se poate considera ca una din noile preocupări ale omenirii.

Considerații de natură ecologică vor determina în viitor, folosirea pe scară largă a mărilor și oceanelor ca sursă de minerale, exploatarea lor în momentul de față, putînd să fie de interes, numai dacă este economică în comparație cu exploatarea bogățiilor subterane.

Natura complexă a apei de mare și concentrația mică a celor mai multe elemente, ridică o serie de probleme dificile, în legătură cu recuperarea lor economică și la un grad avansat de puritate.

Datorită acestui fapt în Europa, concentratele instalațiilor de desalinizare, apar ca una din sursele cele mai importante și promițătoare de minerale din apa de mare (5).

Goskell (6) consideră că extracția molibdenului, uraniului, aurului, argintului, staniului, nichelului, cobaltului și cuprului, din concentratele instalațiilor de desalinizare, poate deveni, de asemenea, economică în cursul timpului.

Procedeele de desalinizare a apei descrise în literatura de specialitate se pot grupa în :

— procedee care separă apa din soluții ;

— procedee care separă sărurile din soluții.

În prima categorie intră următoarele procedee : distilare-evaporare (distilare solară, distilare simplă, distilare în mai multe trepte, distilare prin detentă, distilare supercritică, distilare prin compresia vaporilor) ; congelare sau înghețare cu hidrați și osmoza inversă (7—8).

În cea de a doua categorie intră procedeele : electrodializa, adsorbția, extracția cu solvenți, schimbul ionic (9—11).

Fiecare din procedeele existente în literatura de specialitate prezintă avantaje și dezavantaje.

Schimbul ionic, larg folosit la desalinizarea apei de adîncime, și-a găsit aplicații și la desalinizarea apei de mare (12—15).

Partea exprimentală

În prezenta lucrare s-a studiat posibilitatea desalinizării apei de mare prin schimb ionic.

Procedeele care folosesc rășini cationice puternic acide și rășini anionice slab bazice, prezintă inconvenientul că necesită cantități mari de rășini în raport cu volumul de apă tratat.

De aceea s-a încercat pentru desalinizarea apei de mare procedeul R.D.J., care constă în utilizarea unei instalații prevăzute cu trei coloane O coloană cu rășină anionică puternic bazică în forma bicarbonat, o coloană cu două straturi de rășini cationice în forma HR (stratul superior cationit slab acid, iar cel inferior cationit puternic acid) și a treia coloană cu rășină anionică slab bazică în forma ROH (16).

Pentru determinările experimentale s-au folosit rășini schimbătoare de ioni indigeni, care în prealabil au fost gonflate în apă distilată timp de 24 ore.

Rășinile, în stare gonflată, au fost încărcate în coloane (cîte 100 ml din fiecare), conform schemei R.D.I. (fig. 1) și după aceea au fost aduse în forma corespunzătoare.

Pentru determinări s-a folosit apa de mare colectată din rada portului turistic Constanța—Tomis, cu compoziția :

Na^+	= 5,35 g/l	SO_4^{2-}	= 0,983 g/l
Mg^{2+}	= 0,54 g/l	HCO_3^-	= 0,43 g/l
Ca^{2+}	= 0,20 g/l	Br^-	= 13 mg/l
K^+	= 0,23 g/l	J^-	= 1,78 mg/l
Cl^-	= 7,83 g/l	pH	= 6,5

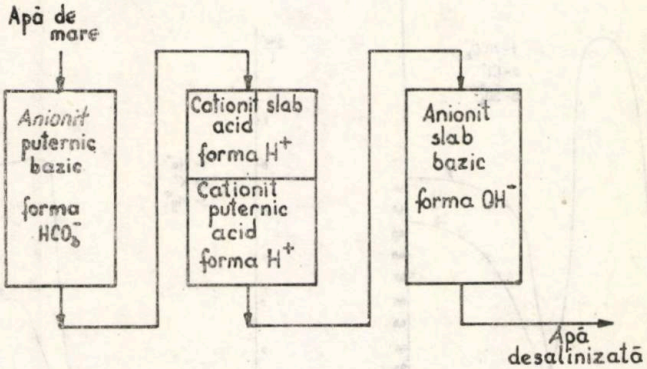


Fig. 1 — Procedeul R.D.J. — epuizare

Apa de mare s-a trecut la început prin filtrul format din rășină anionică puternic bazică (Vionit AT—21) cu debit de 5 ml/minut, cînd s-au reținut anionii din sărurile existente în apa de mare, în urma schimbului cu ionii bicarbonat din rășina anionică conform reacțiilor :

$$RHCO_3 + NaCl = RCl + NaHCO_3$$
$$2\ RHCO_3 + CaCl_2 = 2RCl + Ca(HCO_3)_2$$
$$RHCO_3 + KCl = RCl + KHCO_3$$
$$2\ RHCO_3 + MgCl_2 = 2RCl + Mg(HCO_3)_2$$
$$2\ RHCO_3 + MgSO_4 = R_2SO_4 + Mg(HCO_3)_2$$
$$2\ RHCO_3 + CaSO_4 = R_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2$$

Efluentul s-a colectat în fracțiuni de 100 ml, în care s-au determinat cantitativ ionii Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- și pH-ul. Curbele de saturare ale rășinii anionice Vionit AT—21, sînt reprezentate în fig. 2. Se constată că pînă la străpungerea filtrului anionic se trec circa 10 vol apă/vol rășină.

Apa colectată de la prima coloană s-a introdus în coloana următoare, cu cele două straturi de rășini cationice, în care se produce decationizarea după reacțiile :

$$R—COOH + NaHCO_3 = RCOONa + H_2CO_3$$
$$R—COOH + KHCO_3 = R—COOK + H_2CO_3$$
$$2\ R—COOH + Ca(HCO_3)_2 = Ca(RCOO)_2 + 2H_2CO_3$$
$$2\ R—COOH + Mg(HCO_3)_2 = Mg(RCOO)_2 + 2H_2CO_3$$
$$R—SO_3H + NaCl = R—SO_3Na + HCl$$
$$R—SO_3H + KCl = R—SO_3K + HCl$$
$$2\ R—SO_3H + CaCl_2 = Ca(RSO_3)_2 + 2HCl$$
$$2\ RSO_3H + MgCl_2 = Mg(RSO_3)_2 + 2HCl$$
$$2\ RSO_3H + MgSO_4 = Mg(RSO_3)_2 + H_2SO_4$$
$$2\ RSO_3H + CaSO_4 = Ca(RSO_3)_2 + H_2SO_4$$

În fracțiunile colectate după coloana a doua s-a determinat : Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, pH-ul și pe baza datelor obținute s-au trasat curbele de saturare ale rășinilor cationice Vionit CC_1 și Vionit CS_{21} (fig. 3).

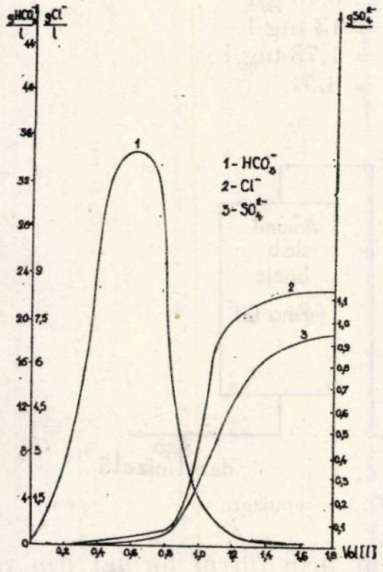


Fig. 2 — Curbele de saturare pentru Vionit AT21

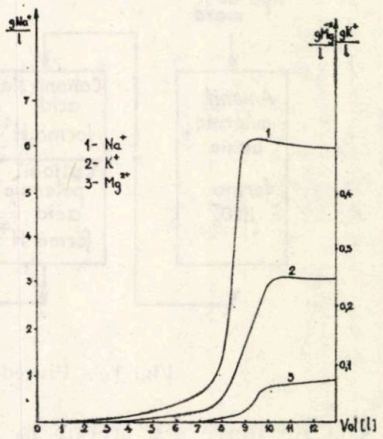


Fig. 3 — Curbele de saturare pentru rășinile cationice (Vionit CCl și Vionit CS21)

Rășina cationică slab acidă reține cationii din bicarbonați, iar rășina cationică puternic acidă reține cationii din cloruri și sulfați. Pînă la străpungerea filtrului cationic se trec 75—80 volume apă de mare/vol. rășină.

Apa acidă cu pH constant, de la coloana a doua a fost trecută prin coloana cu anionit slab bazic (Vionit AS_1) în vederea reținerii anionilor acizilor puternic disociați după reacțiile :

$$ROH + HCl = RCL + H_2O$$
$$2\ ROH + H_2SO_4 = R_2SO_4 + H_2O$$

În fracțiunile colectate de la ultima coloană, s-a determinat Cl^- și SO_4^{2-} și pe baza datelor obținute s-au reprezentat curbele de saturare ale rășinii anionice slab bazice Vionit AS_1 (fig. 4).

Se observă că peste filtrul format din anionitul slab bazic pînă la străpungere se trec circa 25—30 volume apă de mare/vol. rășină.

La trecerea apei de mare prin coloana cu anionit puternic bazic, în efluent s-a format un precipitat (în fracțiunile 2, 3, 4, 5). Precipitatul format reprezintă carbonat de calciu, care rezultă datorită faptului că ionii de bicarbonat eliberați din rășina puternic bazică (sub forma $RHCO_3$) prin schimbul cu ionii Cl^- și SO_4^{2-}, din apa de mare reacționează cu ionii calciu existenți în apa de mare, cu formare de bicarbonat de calciu care se descompune în timp după reacția : $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$.

În a doua coloană cu rășini cationice, precipitatul de carbonat de calciu se dizolvă imediat, formîndu-se bule de gaz care antrenează rășina în sus. Aceasta se datorește faptului că ionii hidrogen, rezultați prin

schimbul ionilor din răşinile cationice (forma HR) cu cationii existenţi în apa de mare, formează cu anionii clor şi sulfat, acizii respectivi, care dizolvă carbonatul de calciu format după primul filtru conform reacţiilor :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

O cantitate mare de bioxid de carbon se formează în mediu acid şi datorită reacţiei :

$$HCO_3^- + HCl = Cl^- + H_2O + CO_2$$

După saturarea cu ionii reţinuţi din apa de mare răşinile ionitice au fost regenerate. Efluenţii de la regenerare, s-au colectat în fracţiuni de 25 ml, care au fost analizate. Pe baza datelor obţinute s-au trasat curbele de regenerare, redate în fig. 5, 6, 7.

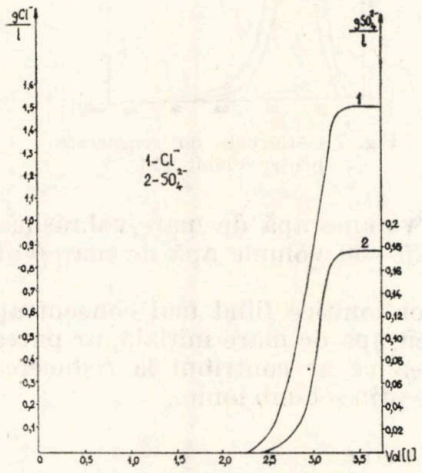


Fig. 4 — Curbele de saturare pentru Vionit AS1

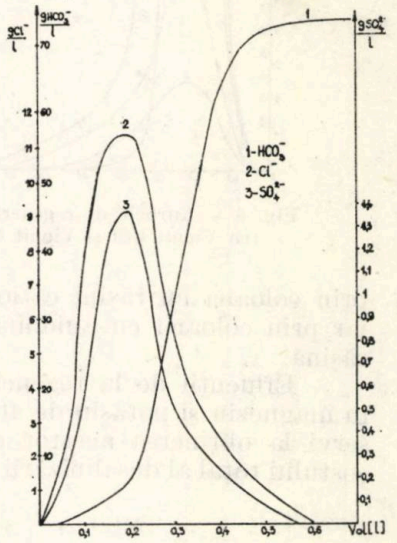


Fig. 5 — Curbele de regenerare pentru Vionit AT21

Regenerarea răşinilor se face în felul următor :

— răşina anionică Vionit AT21, se tratează cu soluţie de bicarbonat de sodiu 4 %, pentru a fi trecută în forma iniţială, 2—3 vol. agent regenerare/vol. răşină ;

— răşina anionică Vionit AS_1 se tratează cu soluţie de NaOH 4 %, pentru a fi trecută în forma ROH, 2—3 volume agent regenerare/vol. răşină ;

— răşinile cationice Vionit CC_1 şi Vionit CS_{21} (din a doua coloană) se tratează cu soluţie de acid clorhidric sau sulfuric 3—4 %, pentru a fi trecute în forma HR, 4—5 vol. agent regenerare/vol. răşină.

Concluzii

S-a studiat aplicarea procedeului R.D.I., la desalinizarea apei de mare.

Datele experimentale au dovedit că prin coloana cu anionit puternic bazic, pînă la străpungere se trec circa 10 vol. apă de mare/vol. răşină ;

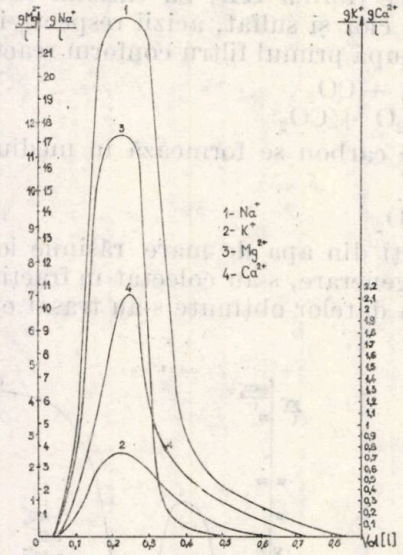


Fig. 6 — Curbele de regenerare pentru Vionit CCl și Vionit CS21

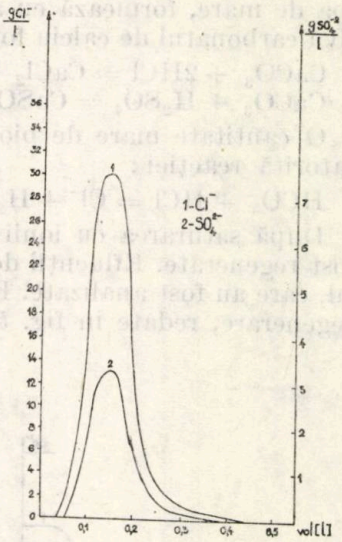


Fig. 7 — Curbele de regenerare pentru Vionit AS1

prin coloana cu rășini cationice 75—80 volume apă de mare/vol.rășină; iar prin coloana cu anionit slab bazic 25—30 volume apă de mare/vol. rășină.

Efluenții de la regenerarea rășinilor ionitice fiind mai concentrați în magneziu și potasiu de 40—50 ori decît apa de mare inițială, ar putea servi la obținerea acestor elemente, ceea ce ar contribui la reducerea costului total al desalinizării apei de mare prin schimb ionic.

BIBLIOGRAFIE

1. *Gomelo C. N.*, La technique de l'eau, Paris; Degremont, 1967, p. 115.
2. *Tan K. S., Spinner I. H.*, Can. J. Chem. Eng. 49, 4, 1971, p. 252.
3. *Buch R. A., Harkare W. P.*, Ind. J. technol, 10, 2, 1972, p. 84.
4. *Druzhinin I.*, Iz. Acad. Nauk SSSR. 3, 1972, p. 43.
5. *Woodward T. N.* Chem., Engng. Progress. 1, 1961, p. 57.
6. *Gasskell E. T.*, Chem. Ind. 1971, 41, p. 1161.
7. Brevet 3.350.292. S.U.A. Chem. Abstr. 68, 6071 f, 1967.
8. Brevet 2.31.298. S.U.A. Chem. Abstr. 79, 7482 y, 1973.
9. *Lupu M. D.*, Rev. Chim. 22, 5, 1971, p. 291.
10. *Pinder K. L.*, Desalination 1, 1968, p. 4.
11. *Ksenzenko V. I., Nuryev A. M.*, Izi. Akad. Nauk, Turkm. S.S.S.R. 1, 1966, p. 56.
12. *Brita R. E.*, Chemie fur Labor und Betrieb 23, 6, 1972, p. 241.
13. *Krishnaswamy N., Harkare W. P.*, Ind. J. Technol, 3.1964, p. 282.
14. *Lupu M. D.*, Rev. Chim. 31, 10, 1980, p. 992.
15. *Spiegler S. K.*, Principles of Desalination, Academic Press, N.Y. 1766, p. 16.
16. *Dasare B. D., Harkare W. P.*, Desalination, 3, 1967, p. 183.

Contribution to the Process of Desalination of Sea Water

In this paper is presented a study concerning the possibility of desalination of sea water by ionic exchange.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 66.067:1

THE MAPS OF THE MACROSTRUCTURAL CORRELATION IN THE MANAGEMENT OF THE TECHNOLOGICAL STAGE OF SUSPENSION FORMATION

S. LANYI, CRISTINA HAJDU, IRINA CONSTANTINESCU, I. CONSTANTINESCU*

In order to manage correctly the stage of separation of a solid phase from the liquid phase, it is imposed to choose the correlation between the characteristics of the filtration and the parameters of the process of generation of the suspension.

The cipheric transposition of the experimental data needs to use some complicated mathematical models and this paper presents a new graphical method as „maps", which permit the correlation simultaneous of three independent parameters from where it gets the best values of the filtrability.

In a great of technologies, there is a stage of separating the solid phase from the fluid one. In most cases, these technological stages operate under difficult conditions, representing a bottle neck in production technology, as the filtration capacity of the equipment actually determines the production capacity of the installation as a whole.

The cause of this situation lies in the high frequency of and a magnitude of the filtration parameters fluctuation, determined by the modifications of technological parameters in the stage of suspension formation. Generally, a great number of factors and parameters, whose variation determines changes in the size and form of the separated crystals determines its filtration characteristics. For an accurate control of this process, the correlation between the filtration characteristics and the suspension generation process parameters is necessary, i.e. the correlation of these parameters for a constant value (preferably the maximum one) of the suspension filtration capacity.

In principle, the nature of the dependence between the generation process parameters and filtration capacity characteristics as well the determination method for a large number of parameters are known from theoretical studies and fundamental research, but the mathematical relations and kinetic models can comprise only a very restricted number of determining factors. In other words, even if the mathematical relations of the

Manuscript received 7 Novembre 1980
* Șef lucrări; Asist.: Șef lucrări dr. ing. Prof. dr. ing. Catedra chimie anorganică.

filtration capacity dependence on one of the parameters are known, these cannot predict the reciprocal influence of the other parameters.

In the present stage of theoretical knowledge, the only method of finding the dependence relations, including the reciprocal correlation of various parameters, is based on experimental results. Considering the technological stage as an open system, the main problem is the macrostructural study of input parameters on the output, ones without defining detailed relations.

The macrostructural relations thus deduced will prove useful in practice, if the values are not disturbed in the stage of processing the experimental data, as in the numerous attempts at elaborating equations of empirical correlation. Besides their lack of precision due to the limitations of the chemical phenomena by simple relatively simple mathematical functions, they do not represent the data in a sufficiently accesible form.

The present paper reports a graphical matrix presentation of the experimental data, in the form of „maps" in which the analysed parameter will be most easily represented as level curves. In the case of filtration the proposed analysed parameter is either the suspension granulometry (it may not be relevant enough as it must be correlated to the crystal form), or, better, the filtrability measured by the representative slope of the filtration equation

$$F = C_1 - C_2V$$

Filtrability (F) is measured by the magnitude of coefficient C_2. It should be mentioned that this magnitude will be influenced by a series of subjective factors, i.e. the pressure of the experimental filtration, the suspension humidity, but the values measured in identical conditions may be compared without errors.

The improvement of the filtration parameters will be seen in the decrease of the filtrability measured by coefficient C_2. Consider a technological stage resulting in a suspension to be filtered and the parameters of the respective stage P_1, P_2, P_3 etc. The filtrability (F) of the suspension will be then determined by the value of the 3 parameters, some of which (e.g.P_2) with a variation determined by the previous stages that cannot be influenced by filtration improvement, and others with independent variation. (e.g. P_2 and P_3), that may be adjusted by the process operation.

For process control in the conditions of suspension maximum filtrability the most important maps will be those expressing the correlation between the parameter having uncontrollable variation (P_1) and one of the independent parameters (P_2) for various constant values of the other independent parameter or parameters (P_3). When the value of P_1 is changed to maintain the maximum suspension filtrability P_2 and P_3 should be used according to their correlation, resulting from the map F^{P_3} = function (P_1, P_2). When the problem is to maintain a constant filtration capacity, i.e. the filtrability at a given value, the possible solution is to use maps of the form P_3 = function (P_1, P_2). These maps will contain level curves of P_3, in the coordinates $P_1 - P_2$, for the characteristics of the various constant values of filtrability (F). In this case, in each situation the value of filtrability (F) is previously established, the correlation between the un-

controllable parameter (P_1) and the two independent parameters (P_2 and P_3) may be read on one map, taking account of a possible fourth parameter.

The technological process of converting calcium nitrate into ammonium nitrate (often encountered as a secondary stage in producing complex fertilizers by the nitric method) was chosen as an example. The process consists in the reaction of calcium nitrate (with variable content of free nitric acid) with a solution of ammonium carbonate, and the separate filtration of calcium carbonate from the resulting solution of ammonium nitrate. The filtrability of the calcium carbonate solution will be mainly determined by the following parameters : reaction temperature, the time the reactants are in the precipitation reactor, reactor hydrodynamics, free nitric acid concentration in the reactant calcium nitrate, the model of ammonium carbonate solution (the ratio between the molar concentration in ammonia and carbon dioxide, determining the reaction pH), the molar ratio between the concentration of the reaction stage in carbon dioxide (carbonate) and calcium $R_1 = \frac{[CO_2]}{[Ca^2]}$ determined by the reactants feeding ratio, the water concentration in the reaction phase, determined by the concentration of the two reactants.

Among these parameters, the concentration of free nitric acid in the reactant calcium nitrate (determining the reaction pH) determined by the phase of washing crystalized nitrate, previously separated by a technological phase in obtaining the fertilizer. The independent, parameters, relatively easy to operate during the process, are the pH (varied by the ratio $R_2 = NH_3/CO_2$ and the feeding ratio R_1, the independent parameter being temperature (T); the other parameters may be considered constant for a given installation. When it is necessary to control the process of converting the calcium nitrate for the best filtrability of the calcium

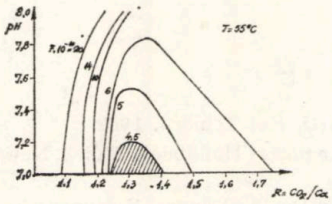


Fig. 1

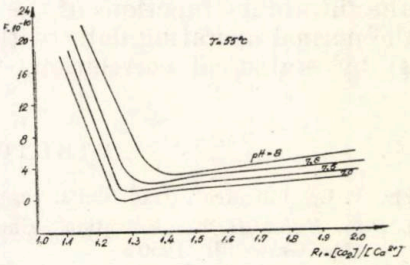


Fig. 2

carbonate, maps like those of Fig. 1 are used for different temperatures. In the considered example, maximum filtrability is obtained in the range of the ratio $R_1 = 1{,}25 - 1{,}4$ and the pH between 7—7,2 (shaded feed) the variation of the parameter determining the separation of the other, in the sense of maintaining the reaction the respective field.

This map may be obtain from the usual known diagrams of filtrability variation function of the feeding ratio R_1 (Fig. 1) and of the pH (Fig. 3)*.

*Note : F^{P3} = function (P_1, P_2) represents the dependence of the variable F function of two independent variables P_1 and P_2 for a constant value of parameter P_3.

When it is imposed to control the process to maintain constant filtrability (hence. of the filtration rate, i.e. the equipment filtration capacity), maps like those of Fig. 4 for the desired values of the suspension filtrability will be made These maps will permit the simultaneous correlation of the three independent parameters : the reaction pH, the reactants feeding ratio, and temperature. Generally the area in the range of the ratio R_1 of low value for pH values determined function of temperature magnitude.

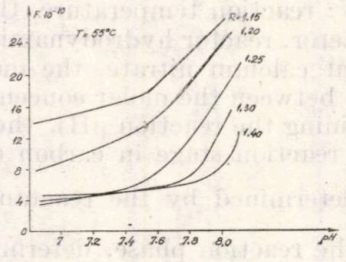


Fig. 3

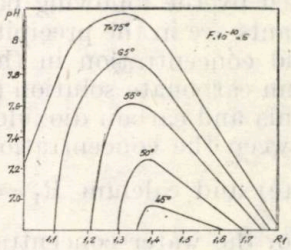


Fig. 4

It should be remarked that one of the most important parameters in determining, the product quality is the hydrodynamics of the reactant fluids, and, in this case, the actual data will be obtained directly from the industrial installation, the numerical modellation of the results obtained in the laboratory, and used in the present paper being possible only by using some very complicated mathematical models, and only in the case of perfect similarity between the industrial and the laboratory reactors. When the experimental data are difficult to be obtained from the industrial installation (it is impossible to rigorously maintain the constant parameters), the filtrability functions of the various parameters may be obtained from the normal operating data (with simultaneous variation of all parameters) by statistical correlation.

BIBLIOGRAFIE

1. *Jujikov, V.A.*, „Filtrarea" (trad. din l. rusă) Bucureşti, Ed. Tehnică, 1962
2. *Irvin, D.F., Bellas, H.W.*, „Filtration", Chemical Engineers'Handbook, Ed. 3 New York Mc Graw- ill' 1950
3. *Donald, M.B.*, „Filtration" Chemical Engineers Practice, 6, Londra Butterworths, 1958
4. *Miller, S.A.*, „Filtration" Chemical Engineers'Handbook, Ed. 4., New York, Mc Graw- ill, 1963

Consideraţii privind conducerea procesului tehnologic de formare a suspensiilor

În scopul conducerii corecte a separării fazei solide de cea lichidă, se impune găsirea unei corelaţii între caracteristicile filtrării şi parametrii procesului de formare a suspensiilor.

Transpunereq cifrică a datelor experimentale necesită folosirea unor modele matematice complicate şi prezenta lucrare propune o nouă metodă grafică sub formă de „hărţi" care permite corelarea simultană a trei parametri independenţi de unde se obţin apoi valorile optime de filtrabilitate.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 66.04

LOCAL HEAT TRANSFER AT THE WALL OF A SUSPENSION POLYMERIZATION REACTOR
II. RESULTS AND CORRELATIONS

NASSER T. ALI, ALEXANDRU DIMIAN, RAUL MIHAIL*

Local values for the heat transfer coefficient have been measured, both for homogeneous and heterogeneous systems. The data have been correlated by different criterial equations for the regions upside and close to the agitator. The power of the Reynolds number and the influence of the solid fraction were deeper researched For homogeneous and L—L heterogeneous systems the highest values were noticed in the region close to the agitator, while for S—L suspensions the lowest values were there observed. The measurements during a polymerization reaction reveal the same phenomenon.

1. Homogeneous system

Some measurements in homogeneous system were made to establish a basis of reference and to verify the accuracy of the experimental method. The influence of the mixing speed and mixer position were investigated. As expected the rate of heat transfer increases with the rate of mixing, the magnitude and the distribution of local values depending on the position of the mixer. Normally this was placed close to the device *C* (see Fig. 2 part I). The results show that the highest values are measured in the region of the maximum turbulence in the proximity of the mixer and the lowest in the top position.

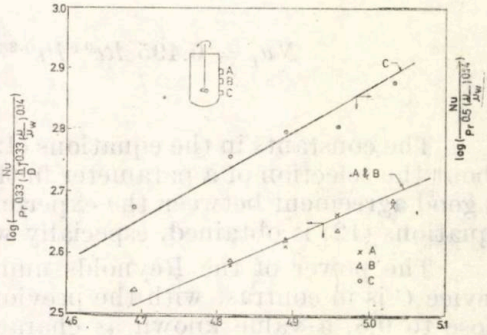


Fig. 1 — Correlation of data for homogeneous system

In the Fig. 1 log-log plots of data with the purpose of getting the suitable values of the exponent for the Reynolds number are presented. The Reynolds number has an extension from 4×10^4 to 1.25×10^5. The data given by the devices *A* and *B* may be treated together, leading to following equation:

$$Nu_1 = 0.5\, Re^{0.6} Pr^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.33} \qquad (10)$$

Manuscript received 7 July 1980
* Ph. D.; Lecturer; Prof., Chair of Chemical Engineering

Accordingly, for C the best fit is given by the equation :

$$Nu_1 = 0.12\ Re^{0.76} Pr^{0.5} \tag{11}$$

An apart discussion deserves the power of the Reynolds number. A value of 0.67 in the turbulence flow ($Re > 2 \times 10^5$) and close to 0.5 in the transition region should be expected. The value of 0.6 obtained for the upper part of the vessel could signify that a pure turbulent boundary layer was not realized. This idea can be supported by the following arguments :

— some experiments are performed close to the upper limit of the transition regime ;

— an average value for the Reynolds number is not sufficient to characterize the flow everywhere in vessel particularly by somewhat higher ratio height/diameter.

It is to mention that a power of 0.6 for Reynolds number was found by Frantisak [7] in the case of diluted suspensions, whose behaviour is not to far from homogeneous systems. Even a value of 0.5 was reported by Kapustin [8].

A usefull way to check up the corectness of the equation (10) can be found, following the method of Akse and coworkers [2] Taking the parameter $b = 0.4$ it is obtained (see Appendix 1) :

$$Nu_1 = 0.327\ Re^{0.6} Pr^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.4} \tag{12 a}$$

or

$$Nu_1 = 0.495\ Re^{0.6} Pr^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.4} \tag{12 b}$$

The constants in the equations (12) depend on the assumptions made about the selection of a parameter in the calculation of the mixing power. A good agreement between the experimental data fitted by eq. 10 and the equations (12) is obtained, especially with (12b).

The power of the Reynolds number for the data collected by the device C is in contrast with the previous result, far greater than 0.67 but close to 0.8, a value known as characteristic for a fully turbulent flow along a plate. This fact has not to surprise, because the wall is flushed here by circular turbulent currents, whose behaviour seems to be very similar with the flow along a flat plate. From this idea a equation to find the limit of the heat transfer may be easily deduced. Zhukaushas and Abrazyavichyus [9] have found a equation for the local Nusselt number by the heat transfer from a plate in liquid flow, valid for $Pr = 0.7$ to $Pr = 380$ and turbulent boundary layer :

$$Nu_x = 0.0296\ Re_x^{0.8} Pr^{0.43} \tag{13}$$

By integration over a lenght of D and taking into account the geometrical similitude, the following equation is obtained :

$$Nu_1 = \frac{1}{\pi D}\int_0^{\pi D} Nu_x\, dx = 0.041\, Re^{0.8} Pr^{0.43}\left(\frac{D}{d}\right)^{0.8} \qquad (14\text{ a})$$

Because $D/d = 3$ the equation (14a) takes the form :

$$Nu_1 = 0.099\, Re^{0.8} Pr^{0.43} \qquad (14\text{ b})$$

The values given by the equation (11) and (14b) are in good agreement in the range of variables considered here.

2. Liquid-liquid suspension

A suspension of toluene-water was chosen to simulate the behaviour of a suspension monomer-water at the begining of the polymerization. The volumetric fraction of the organic liquid and the speed of rotation have been considered as variables. The averaging of the physical properties was made, as shown in the Table 1.

Table 1.

The averaging of physical properties

Property	Relation for heterogeneous systems	
	liquid-liquid	solid-liquid
density	$\varrho_m = \Phi\varrho_d + (1-\Phi)\varrho_c$	$\varrho_m = \Phi\cdot\varrho_s + (1-\Phi)\varrho_f$
viscosity	$\mu_m = \mu_d^{\Phi}\cdot\mu_c^{(1-\Phi)}$	$\mu_m = \mu_f(1 + 2{\cdot}5\Phi + 7{\cdot}54\Phi^2)$
thermal conductivity	$\lambda_m = \Phi\lambda_d + (1-\Phi)\lambda_c$	$\lambda_m = \lambda_f \dfrac{2\lambda_f - \lambda_s - 2\Phi(\lambda_f - \lambda_s)}{2\lambda_f + \lambda_s + \Phi(\lambda_f - \lambda_s)}$

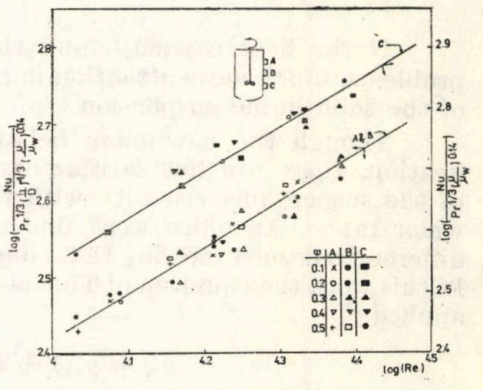


Fig. 2 — Correlation of data for L—L system

The data have been treated as before and from the graphical representation (Fig. 2) the following equations have been obtained:

$$Nu_1 = 1.02\, Re_m^{0.60} Pr_m^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.33} \tag{15}$$

for the positions A and B;

$$Nu_1 = 0.34\, Re_m^{0.75} Pr_m^{0.33} \left(\frac{\mu}{\mu_w}\right)^{0.14} \tag{16}$$

for the position C.

3. Solid-liquid suspension

Polystyrene ($\overline{d_p} = 125\ \mu$) and PVC ($\overline{d_p} = 79.3\ \mu$) granular blends from industrial suspension processes have been used. The first polymer has a density just a little more greater as water, while the second is much heavier. The main physical properties are listed in the Table 2.

Table 2.

Physical properties of polymers

Property	Polystyrene	PVC
ρ (g/cm^3)	1.05	1.40
c($W.kg^{-1}$grd^{-1})	0.348	0.279
λ(W^{-1}m^{-1}grd^{-1})	0.116	0.151
Shape	sphere	sphere
Size, $\overline{d_p}(\mu)$	125	79.3

If the heat capacity and thermal conductivity rise any special problems, much more attention must be paid for the viscosity calculation of the solid-liquid suspension.

Though the newtonian behaviour still represents an oversimplification, there are not satisfactory equations to describe the variation of the suspensions viscosity with the solid volumetric fraction Φ over a wider range. An older work due to Weinspach [10] critically analyses different relations showing that considerable deviations at $\Phi > 0.3$ occurs. In this work the equation of Thomas [11], wich gives moderate values, was applied:

$$\mu_m = \mu_f(1 + 2.5\,\Phi + 7.54\,\Phi^2)$$

Keeping the same geometrical arrangements as before, the variation of the heat transfer coefficient with the rotation speed at different volumetric solid fraction was researched. Typical experiments indicated always a lowered transfer rate as compared with $L-L$ and pure liquid systems.

An interesting phenomenon has been put into evidence, as it can be seen in Fig. 3, where the variation of α with Φ using polystyrene particles is represented. A change in the distribution of local heat intensity on the vertical wall was observed: with homogeneous system the highest α value was measured in the proximity of the agitator (C), while in the case of $S-L$ suspension the lowest value was here noticed. This effect is more pronounced for concentrated suspensions. Similar results but lower values for α were obtained with a PVC suspension. The explanation would be atributed to the inhomogenity of the suspension in vessel. Owing to the construction of the agitator, the particles are thrown by blades preferentially to wall as in vertical direction, leading to a greater concentration of solid and higher viscosity in the region close to mixer. Consequently a lower transfer rate is here measured. In the case of PVC suspension, although the particles are finner, a much marked effect is obtained, probably because of a sensible greater solid density. However additional experiments on the circulation patterns inside the vessel are needed to give a complete explanation.

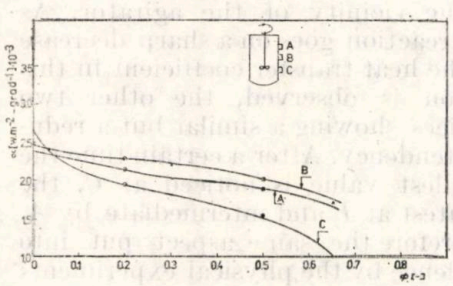


Fig. 3 — Tipical variation of the heat transfer coefficient with the volumetric fraction of solid

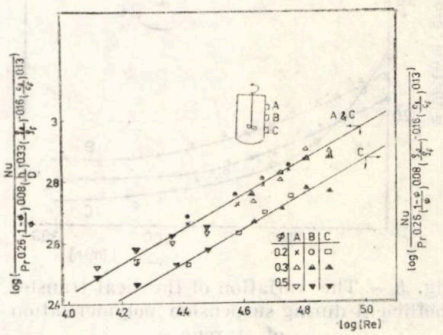


Fig. 4 — Correlation of data for L—S system

The data have been correlated in a general manner with a equation of type (9) with selected values for some exponents as it was explained before. From graphical representations (Fig. 4) the following equations have been found:

$$Nu_1 = 1.0\ Re_m^{0.6} Pr_m^{0.26} \left(\frac{h}{D}\right)^{-0.33} \left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right)^{0.08} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right)^{-0.16} \cdot \left(\frac{c_s}{c_f}\right)^{0.13} \tag{17}$$

for the devices A and B:

$$Nu_1 = 0.785\ Re_m^{0.6} Pr_m^{0.26} \left(\frac{1-\Phi}{\Phi}\right)^{0.08} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right)^{-0.16} \left(\frac{c_s}{c_f}\right)^{0.13} \tag{18}$$

for the device C.

Numerical calculations show that the equations (17) and (18) are in good agreement with those proposed by Frantisak (equation 5), where $D/d = 3$.

However the results have been indicated a greater dependence of the Nusselt number to the group $(1-\Phi)/\Phi$ as reported before. The comparison between the calculated and experimental values taking the exponent 0.04 and respectiv 0.08, gives a better fit of data with the second value. Over $\Phi = 0.4$ the dependence seems to be stronger.

It is to mention that a direct comparison between the equations for heterogeneous and homogeneous systems leads to unconclusive results. More experiments are needed to establish the congruence interval for the above systems.

4. Polymerization reaction

The variation of the local heat transfer coefficients during a suspension polymerization has been investigated. Such measurements have been not reported in literature. A typical evolution of α in time is presented in the Fig. 5 by styrene suspension polymerization with AIBN at 80°C, 650 rpm and a monomer/water ratio 1/3. At the beginning of reaction when the monomer particles still are fluid, the highest transfer rate is measured in the vicinity of the agitator. As the reaction goes on a sharp decrease of the heat transfer coefficient in this region is observed, the other two devices showing a similar but a reducer tendency. After a certain time the smallest value is noticed at C, the greatest at B and intermediate by A. Therefore the same aspect put into evidence by the physical experiments with $S-L$ suspension has been observed. The transition from $L-L$ to $L-S$ suspension are reflected in a change of the heat transfer rate distribution along the wall.

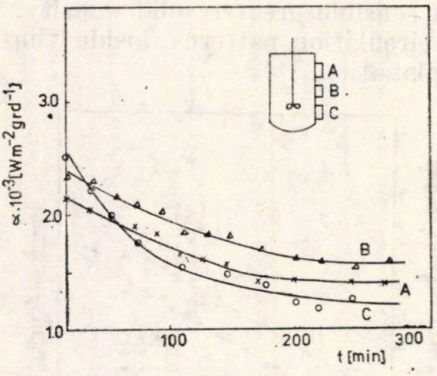


Fig. 5 — The variation of the heat transfer coefficient during suspension polymerisation of styrene

The above results reveal the complexity of the heat transfer phenomenon in a polymerization reaction, wich deserves future studies. The modelling programms must take into account a considerable reduction of the internal heat transfer coefficient.

Conclusions

1. The variation of the local heat transfer coefficient at the wall of an agitated vessel for homogeneous system, $L-L$ and $L-S$ suspensions has been studied, with the purpose of simulating the behaviour of a suspension in a polymerization reactor. A three blade turbine mixer was used, the vessel having a somewhat higher ratio as usual.

2. The local values of the heat transfer coefficient have been measured by means of three heat flux meters placed in the vertical wall.

3. As variables have been chosen the rotation speed and the volumetric fraction of the dispersed phase. The Reynolds number had values in the range $2 \times 10^4 - 10^5$ and Φ up to 0.5.

4. A variation of the heat transfer coefficient along the wall was put into evidence, wich depends on system nature, mixing speed and geometry.

Apropriate criterial correlations have been proposed, whose validity was restricted at two regions : upside and in the region of the agitator.

A value of 0.6 for the exponent of the Reynolds number has been found to be suitable for data fitting in the first region, both for homogeneous and for heterogeneous systems. In the case of the second region a greater value close to 0.75 has been experimentaly obtained for pure liquid and liquid-liquid systems, which also reflects a higher heat transfer rate.

5. A particular phenomenon in the case of a solid-liquid suspension has been observed, consisting in the obtaining of a lower heat transfer coefficient in the mixing region as outside, which is in contrast with the results for the homogeneous and L—L systems.

6. The influence on the heat transfer of the solid volumetric fraction Φ has been introduced distinctly by means of $(1 - \Phi)/\Phi$ group, whose power 0.08 instead of 0.04 fitted better the data up to 0.4.

7. Measurements of the local heat transfer during a suspension polymerization have been first reported. The transition from a L—L to a L—S suspension is accompanied by a modification in the distribution of heat intensity along the wall. Thus the highest value of the local heat transfer coefficient is measured in the mixing region at the beginning, but as the solid particles are formed its value drops to the lowest limit.

The results point out the complexity of the heat transfer phenomenon in concentrated suspensions, particularly during a polymerization reaction. More detailed studies are planned.

Appendix I

The local heat transfer coefficient can be calculated starting from a relation proposed by Carberry [13[:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0.373.2b(2 - b)^{1/3} \left(\frac{u_w D}{\nu} \right)^{1-b} \left(\frac{D}{h} \right)^{b} Pr^{1/3} \tag{I1}$$

where b is a parameter with values between 0.3 and 0.4, and u_w is the radial velocity of the impeller jet at the wall.

For b a value of 0.4 have been chosen.

The velocity u_w can be expressed as function of rotation speed and mixer diameter from an equation for the pumping capacity of the impeller :

$$knd^3 = \pi D w u_w \tag{I2}$$

From (I1) and (I2) results :

$$Nu = 0.373.2b(2 - b)^{1/3} \left(\frac{k}{\pi} \right) Re^{1-b} Pr^{1/3} \left(\frac{d}{w} \right)^{1-b} \left(\frac{D}{h} \right)^{b} \tag{I3}$$

The value of the constant k gives finally the constant C in the equations (12). Thus taking $k = 1.13$ as for a six blade turbine [2] and $d/w = 5$ the constant C is 0.495. Considering a proportional value $k = 0.565$ for a three blade turbine $C = 0.327$.

Notations

a — thermal diffusivity
c — heat capacity
C — dimensionless constant
d — agitator diameter
d_p — particle diameter
D — vessel diameter
h — distance from the agitator plane along the wall
h_r — agitator height above the bottom
k — dimensionless constant
n — mixer rotation speed
Eu — Euler number
Fr — Froude number
$Nu = \alpha D/\lambda$ — Nusselt number
$Pr = \mu/\rho a$ — Prandtl number
$Re = nd^2 \rho/\eta$ — Reynolds number
T — temperature
u — velocity component
U — velocity vector
u_w — radial velocity of the impeller jet along the wall
w — width of an impeller blade
α — heat transfer coefficient
λ — thermal conductivity
μ — dynamic viscosity
ν — kinematic viscosity
Φ — volumetric solid fraction
ρ — density

Subscripts:

f — fluid, s — solid, d — disperse phase, c — continuous phase, l — local value, m — average properties.

REFERENCES

1. *Nagata, S.*, Mixing, principles and applications, Kodanska, Ltd, Tokyo, 1975.
2. *Akse, H., Beek, W. J.*, van Berkel, F.C.A.A., de Graauw, J., Chem. Eng. Sci., *22*, 135 (1967).
3. *Fort, I., Placek, J., Strek, F., Jaworski, Z., Karez, I.*, Collection Czechoslov. Chem. Communs, 44, (3), 684 (1979).
4. *Cumings, G. H., West, A. S.*, Ind. Eng. Chem., *42*, 2303 (1950).
5. *Hixon, A. W.*, Ind. Eng. Chem., *36*, 488 (1944).
6. *Aiba, Shurichi*, Chem. Eng. (Japan) *20*, 593 (1956).
7. *Frantisak, F., Smith, J. W., Dohnal, J.*, IEC Process Design Develop., *7*, (2), 188 (1968).
8. *Kapustin, A. S.*, Inter . Chem. Eng. *3*, 514 (1963).
9. *Zhukanskas, A. A., Abrazyavichyus, A. B.*, Int. J. Heat Mass Transfer *3*, 305 (1961).
10. *Weinspach, P. M.*, Chemie Ing. Tech., *41* (5), 260 (1969).
11. *Thomas, D. G.*, J. Colloid Sci., *20* (267), (1965).
12. *Dimian Al.*, unpublished works, 1973.
13. *Carberry, J. J.*, A.I. Ch.E.J., *6*, 460 (1960).

Transfer de căldură local la peretele unui reactor de polimerizare în suspensie. II. Rezultate și corelări

Au fost măsurate valori locale ale coeficientului de transfer termic, pentru sisteme omogene și eterogene. Datele au fost corelate prin ecuații criteriale diferite pentru regiunea situată deasupra și respectiv apropiată de agitator. S-a cercetat în special exponentul criteriului Reynolds și influența fracției de solid. Dacă în cazul sistemelor omogen și eterogen L—L în regiunea apropiată de agitator au fost notate valorile cele mai mari ale coeficientului de transfer, în cazul suspensiilor S—L au fost observate valorile cele mai mici. Măsurătorile efectuate în cursul unei reacții de polimerizare în suspensie au relevat același fenomen.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

METALURGIE

C.Z.: 669.14: 621.74

CERCETĂRI PRIVIND DIRIJAREA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE ÎN CAZUL PIESELOR TURNATE DIN OȚEL CU GROSIME MARE DE PERETE

CONSTANTIN BRATU*

În lucrare sînt prezentate date teoretice și experimentale privind posibilitățile de dirijare a pieselor turnate din oțel cu grosime mare de perete. Se recomandă utilizarea microrăcitorilor pentru intensificarea procesului de solidificare.
Prin folosirea microrăcitorilor se obține o mărire de 3—4 ori a vitezei de solidificare, iar volumul de macroretasură scade cu 30...40%.

Aliajul și forma de turnare formează un sistem termodinamic care schimbă energia (căldură) după legile fundamentale ale termodinamicii și anume :

— din punct de vedere *cantitativ*, după principiul conservării energiei ;

— din punct de vedere al *sensului*, după principiul al doilea al termodinamicii.

Aliajul și forma de turnare schimbă energie (căldură) pînă cînd sistemul termodinamic capătă o valoare minimă a energiei libere, deci o valoare maximă a entropiei sistemului.

Prin transferul de căldură de la aliajul turnat la formă, entropia sistemului se mărește, ceea ce corespunde răcirii aliajului și încălzirii formei.

În figura 1, se prezintă schematic etapele de bază ale sistemului termodinamic (aliaj + formă) în timpul micșorării energiei libere a sistemului.

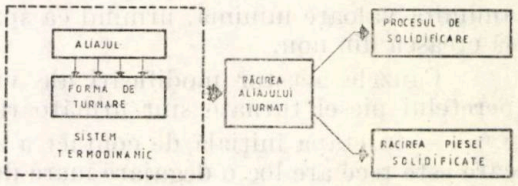


Fig. 1. — Etapele de bază ale sistemului termodinamic analizat

Rezultă că datorită transferului de căldură de la aliajul turnat la formă, are loc răcirea aliajului care se împarte în două etape :

— procesul de solidificare ;

— procesul de răcire al piesei solidificate.

Manuscris predat redacției la data de 29 ianuarie 1981
* Șef lucrări dr. ing., Catedra Turnătorie-forjă

Dintre aceste două etape ale procesului de răcire a aliajului, cea mai importantă este *etapa solidificării piesei*. Procesul de solidificare influențează direct toate proprietățile mecanice, tehnologice și funcționale ale piesei turnate.

Pentru obținerea unor piese turnate fără defecte și cu anumite proprietăți prestabilite se impune dirijarea procesului de solidificare.

Procesul de solidificare are loc datorită schimbului de căldură de la

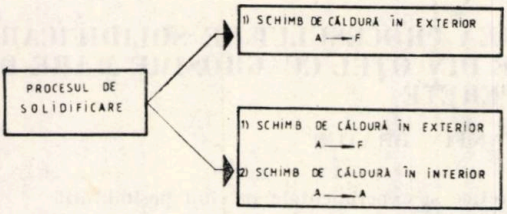


Fig. 2. — Schimbul de căldură în cazul procesului de solidificare

aliaj la forma de turnare ($A \rightarrow F$) dar poate fi intensificat în cazul cînd pe lîngă schimbul $A \rightarrow F$ avem și un schimb de căldură în interior $A \rightarrow A$ (v. fig. 2).

În primul caz cînd schimbul de căldură are loc în exterior dirijarea procesului de solidificare se poate realiza prin reglarea vitezei de răcire a aliajului și anume prin variația rezistenței de contact aliaj — formă și prin alegerea unor proprietăți termofizice corespunzătoare ale formei (ρ_f, c_f, λ_f). Această dirijare a procesului de solidificare devine ineficientă în cazul pieselor cu grosime mare de perete.

În al doilea caz, cînd schimbul de căldură are loc în sens dublu, adică și de la $A \rightarrow F$ și de la $A \rightarrow A$, dirijarea procesului de solidificare se poate face în limite largi și se recomandă în special pentru piese cu grosime mare de perete.

Cercetările făcute pînă în prezent [1, 2, 3, 4] au arătat că în cazul pieselor turnate cu grosime mare de perete, viteza de solidificare variază pe secțiunea peretelui piesei. În straturile superficiale viteza de solidificare este foarte mare, apoi pe măsură ce frontul de solidificare avansează spre axa termică viteza de solidificare începe să scadă puternic pînă la o anumită valoare minimă, urmînd ca spre sfîrșitul perioadei de solidificare să crească din nou.

Cauzele acestor modificări ale vitezei de solidificare pe secțiunea peretelui piesei turnate sînt următoarele :

— în etapa inițială de contact a aliajului lichid cu cavitatea formei care este rece are loc o degajare mare de căldură deci viteza de solidificare este mare ;

— în etapele următoare, pe măsură ce frontul de solidificare avansează, crește rezistența termică care se opune cedării căldurii de supraîncălzire și de cristalizare din interiorul peretelui și ca urmare viteza de solidificare scade pînă la o valoare minimă ;

— pe parcursul desfășurării procesului de solidificare se modifică permanent modulul de solidificare adică raportul volum pe suprafață (V/S).

În etapele inițiale ale procesului $V/S > 1$ iar spre sfîrșitul procesului de solidificare $V/S < 1$ care face ca viteza de solidificare în axa termică a piesei să crească.

În lucrarea [1] A. I. Veinik, plecînd de la ecuația bilanțului termic, a determinat pentru corpuri cilindrice următoarea ecuație criterială din care putem determina viteza de solidificare.

$$Fo - Fo_2 = B_1(\delta - \delta_2) + B_2(\delta^2 - \delta_2^2) + B_3(\delta^3 - \delta_2^3) + B_4 \ln \frac{1 + \frac{\delta \cdot B_i}{n}}{1 + \frac{\delta_2 \cdot B_i}{n}} \tag{1}$$

unde: Fo este criteriul Fourier;

B_i — criteriul Biot;

$\delta = \frac{\xi}{X}$ este grosimea relativă de solidificare.

iar:

$$B_1 = \frac{1}{B_i}\left(\frac{1}{N} + \frac{1}{n+1}\right) + \frac{n}{(n+1)(n+2)B_i^2}$$

$$B_2 = \frac{1}{2n}\left(\frac{1}{N} + \frac{1}{n+1}\right) - \frac{1}{2B_i}\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{(n+1)(n+2)}\right] \tag{2}$$

$$B_3 = -\frac{1}{3n}\left[\frac{1}{N} + \frac{2}{(n+1)(n+2)}\right]$$

$$B_4 = -\frac{n}{(n+1)B_i^2}\left[1 + \frac{n}{(n+2)B_i}\right]$$

Forma ecuației (1) se modifică în funcție de intensitatea procesului de răcire care este caracterizată de criteriul Biot.

Cînd $B_i \gg 1$ se neglijează toți termenii care conțin la numitor criteriul B_i și ecuația se scrie sub forma:

$$Fo - Fo = B_2(\delta^2 - \delta_2^2) + B_3(\delta^3 - \delta_2^3) \tag{3}$$

unde:

$$B_2 = \frac{1}{2n}\left(\frac{1}{N} + \frac{1}{n+1}\right) \tag{4}$$

$$B_3 = -\frac{1}{3n}\left[\frac{1}{N} + \frac{2}{(n+1)(n+2)}\right]. \tag{4}$$

Pentru simplificare în continuare se presupune că distribuția temperaturii este liniară, adică $n = 1$ și că grosimea crustei solidificate pe parcursul celor două etape (turnare și degajarea căldurii de supraîncălzire) este minimă, adică $\delta_2 = 0$ și deci $\xi_2 = 0$.

Ecuația (1) va lua următoarea formă simplificată (1)

$$\psi(Fo - Fo_2) = B_2\delta^2 + B_3\delta^3 \tag{5}$$

unde : ψ este un coeficient de formă al piesei turnate

$$B_2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{2N}; \quad B_3 = -\frac{1}{3}\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{N}\right) \tag{6}$$

iar

$$N = \frac{c_1(T_k - T_c)}{L} \tag{7}$$

în care : c_1 este căldura specifică a aliajului lichid, J/kg.K ;

T_k — temperatura de cristalizare, °C ;

T_c — temperatura de contact, °C ;

L — căldura latentă de solidificare, J/kg

Coeficientul de formă (ψ) exprimă influența formei piesei asupra intensității procesului de răcire și se definește ca raportul dintre suprafața de răcire (S) a corpului și suprafața de bază (S_0) a corpului. Pentru cilindru și lingou hexagonal $\psi = 1$, iar pentru un lingou octogonal $\psi = 1{,}025$.

Viteza liniară momentană a procesului de solidificare poate fi dedusă pe baza ecuației (5). În acest caz, relația dintre viteza exprimată în unități absolute $\left(\frac{d\delta}{d\tau}\right)$ și viteza $\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)$ exprimată în unități relative, este următoarea :

$$\frac{d\xi}{d\tau} = r\frac{d\delta}{d\tau} \tag{8}$$

unde r este raza piesei cilindrice ;

Prin derivarea ecuației (5) și prin efectuarea operațiilor și rearanjarea termenilor, se obține relația vitezei de solidificare pentru o piesă cilindrică :

$$V_S = \frac{\psi \cdot a_1}{\xi\left(2B_2 + 3B_3\frac{\xi}{r}\right)} \quad [\text{m/h}] \tag{9}$$

unde $a_1 = \frac{\lambda_1}{c_1 \cdot \rho_1}$ este coeficientul de difuzitate termică al aliajului, m^2/h.

Pentru calcule utilizăm următoarele mărimi termofizice, pentru piesele cilindrice turnate din oțel carbon.

λ_1 = 29 W/m.K (25 Kcal/m.h.°C) — conductivitate termică
c_1 = 690 K/kg.K (0,165 Kcal/k.°C căldura specifică în stare solidă
c_2 = 870 J/kg.K — căldura specifică în stare lichidă
ρ_1 = 7800 kg/m^3 — densitatea în stare solidă
ρ_2 = 7200 kg/m^3 — densitatea în stare lichidă
a_1 = 0,0194 m^2/h — difuzivitatea termică
L = 268.000 J/kg (64 Kcal/kg)
T_t = 1550°C — temperatura de turnare
T_k = 1480°C — temperatura de cristalizare
T_0 = 50°C — temperatura inițială a formei.
Temperatura de contact se calculează cu relația (1):

$$T_c = \frac{T_t + \frac{L}{c_1} + p \cdot T_0}{1 + p}$$

unde $p = \frac{V_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2}{V_1 \cdot \rho_1 \cdot c_1}$ este raportul conținutului de căldură între starea lichidă și cea solidă.

Prin prelucrarea datelor de mai sus, în cazul unei piese cilindrice turnată din oțel carbon se obține următoarea relație pentru calculul vitezei de solidificare

$$V_S = \frac{1}{64{,}227\ \xi - 55{,}05 \frac{\xi^2}{r}} \quad [\text{m/h}] \qquad (10)$$

În figura 3, este dată variația vitezei de solidificare (V_S) pentru un cilindru din oțel cu D = 600 mm.

Rezultă că viteza minimă de solidificare ($V_{min} \approx 2{,}96$ mm/min) se obține la distanță de r_x = 120 mm de axa termică a peretelui piesei.

Viteza de solidificare diferențiată în cazul pieselor de grosime mare din oțel duce la formarea celor trei zone macrostructurale. Ea determină în final întinderea zonei de cristale columnare și zonei echiaxiale care influențează puternic proprietățile mecanice ale piesei și respectiv defectele care pot să apară: retasuri, microretasuri, crăpături la cald, etc.

După datele lui V. A. Efimov [4], întinderea zonelor macrostructu-

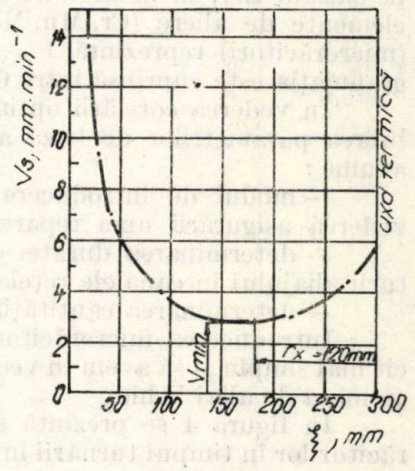


Fig. 3. — Variația vitezei de solidificare pe secțiunea unui cilindru

rale este dată de raportul dintre gradientul de temperatură (grad T) și viteza de solidificare (V_S) și anume în cazul lingourilor din oțel avem :

— zona cu cristale fine de la exteriorul lingoului se formează cînd grad $T = 5\,000 \ldots 10\,000$°C/m ;

— zona de transcristalizare (columnară) cînd $\frac{\text{grad } T}{V_S} < 5{,}5.10^7$, unde grad $T = 2000 \ldots 5000$°C/m ;

— zona de trecere de la zona de transcristalizare (columnară) la zona echiaxială cînd $\frac{\text{grad } T}{V_S} = 5{,}5.10^7$ sau $\frac{\text{grad } T}{\sqrt{V_S}} = 9000$ și grad $T = 500 \ldots 2000$°C/m ;

— zona de cristale echiaxiale, cînd $\frac{\text{grad } T}{\sqrt{V_S}} < 9000$ și grad $T = 100 \ldots 500$°C/m.

Pentru piesele turnate din oțel cu grosimea mare de perete se recomandă dirijarea schimbului de căldură a aliajului atît în exterior ($A \rightarrow F$) cît și în interior ($A \rightarrow A$).

Intensificarea schimbului de căldură în interior mai ales în etapa inițială are o influență puternică asupra condițiilor de solidificare.

Una dintre metodele cele mai eficiente de intensificare a răcirii aliajului în interior o constituie introducerea de *microrăcitori* în aliajul lichid înainte de solidificare, care măresc mult viteza de solidificare.

Microrăcitorii introduși în aliajul lichid îndeplinesc un dublu rol : preiau căldura de supraîncălzire și o parte din căldura de solidificare (deci elimină contracția oțelului în stare lichidă și micșorează contracția la solidificare) iar o parte din microrăcitori rămîn ca germeni de cristalizare, deci modifică condițiile termodinamice de cristalizare.

Pentru obținerea efectului optim, trebuie ca microrăcitorii să fie uniform distribuiți în masa de aliaj lichid, astfel ca zonele de acțiune și de subrăciri create de fiecare microrăcitori să se suprapună parțial sau să fie tangente.

În calitate de microrăcitori se pot utiliza diferite pulberi metalice pe bază de fier, iar în anumite cazuri și pulberi care conțin pe lîngă fier și elemente de aliere (Cr, Mn, Mo, V, Ti). Cantitatea de pulbere metalică (microrăcitori) reprezintă 1...3% din masa aliajului care se toarnă și granulația este cuprinsă între 0,3...1,5 mm.

În vederea corelării optime a factorilor tehnologici se impune stabilirea parametrilor de bază ai metodei de turnare cu microrăcitori și anume :

— modul de introducere a microrăcitorilor în timpul turnării în vederea asigurării unei repartizări uniforme în masa de aliaj lichid ;

— determinarea duratei de topire a microrăcitorilor și a temperaturii aliajului în canalele rețelei de turnare ;

— determinarea cantității optime de microrăcitori.

Introducerea microrăcitorilor în timpul turnării trebuie să se facă cît mai simplu și să avem în vedere condiția ca ei să fie uniform distribuiți în masa de aliaj lichid.

În figura 4 se prezintă schematic modul de introducere a microrăcitorilor în timpul turnării în două variante.

În prima variantă (fig. 4, *a*) turnarea aliajului se face prin piciorul pîlniei 2, iar microrăcitorii din rezervorul 4 se introduc prin canalul vertical 3. Amestecarea aliajului cu microrăcitorii se produce în distribuitorul 6, datorită faptului că alimentarea se face tang enţial (secţiunea $A-A$). După amestecare, aliajul pătrunde prin intermediul canalului de alimentare în cavitatea formei 1.

În a doua variantă (fig. 4, *b*), turnarea aliajului se face prin piciorul pîlniei 3, iar microrăcitorii se introduc din rezervorul 4 prin intermediul unui tub din şamotă, grafit sau cuarţ 2. Amestecarea aliajului lichid cu particulele de pulbere se face la baza piciorului, iar prin intermediul canalului 5 pătrunde în cavitatea formei 1. Cele două variante prezintă dezavantajul că sînt greoaie, cu toate că asigură o repartizare uniformă a microrăcitorilor în aliajul lichid.

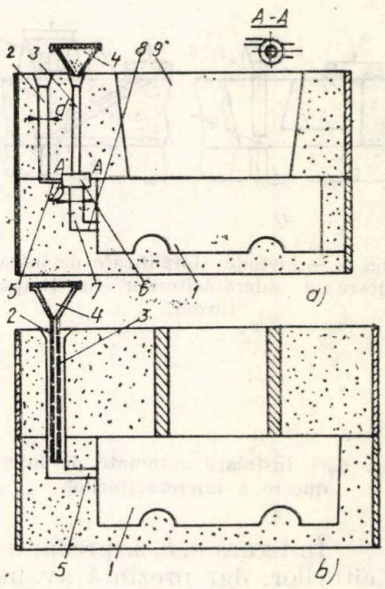


Fig. 4. — Schema de introducere a microrăcitorilor în timpul turnării

În figura 5 se prezintă două metode mai simplificate de introducere a microrăcitorilor în timpul turnării.

Introducerea microrăcitorilor în varianta întîi (fig. 5, *a*) se poate face cu ajutorul unui tub metalic, prevăzut cu o pîlnie cu posibilitate de deplasare pe verticală iar aliajul lichid se introduce prin piciorul 2. Amestecarea aliajului şi microrăcitorilor are loc la un unghi de 90° la baza cavităţii 3. Această variantă prezintă avantajul că este simplă, dar nu se poate utiliza decît la piese cu masa mică.

În figura 5, *b*, introducerea aliajului lichid se face prin piciorul înclinat 2, iar microrăcitorii cu ajutorul unui buncăr dozator 1. Amestecarea aliajului cu microrăcitorii este cea mai bună deoarece el pătrunde sub unghi de 45° în cavitatea 3 de omogenizare. Metoda se poate aplica la piese cu masa pînă la 200 kg.

Pentru introducerea automată a microrăcitorilor în timpul turnării oţelului, mai ales la piese mari din oţel sau la piese de serie se recomandă metodele prezentate în figura 6.

În figura 6, a, instalaţia este compusă din oala de turnare 2 pe care s-a montat dozatorul cu microrăcitori 1 şi ţevile 4 şi 5, pentru transportul lor. Dozarea cantităţii de microrăcitori se face cu ajutorul şubărului 3 care este legat printr-un sistem elastic de braţul port-dop 9. La turnare, cînd braţul port-dop se deschide el comandă şubărul 3 (clapeta de deschidere a dozatorului 1) iar microrăcitorii pătrund prin ţevile 4 şi 5 în jetul de oţel. Sistemul elastic 6 este format din arcul 10 care compensează deplasarea braţului port-dop 9, cînd şuberul 3 se găseşte în poziţia de lucru menţinut de organul de comandă 11. La sfîrşitul turnării, braţul port-dop 9 se lasă în jos şi sub acţiunea resortului 12, şubărul 3 închide

orificiul dozatorului 1. Partea inferioară a țevii 4 este prinsă de țeava 5 prin intermediul bucșei 8. Pentru repartizarea microrăcitorilor în jetul de oțel țeava 5 are la partea inferioară un ajutaj 7 din grafit. Diametrul ajutajului 7 se alege în funcție de consumul specific de microrăcitori și de dimensiunile medii ale microrăcitorilor.

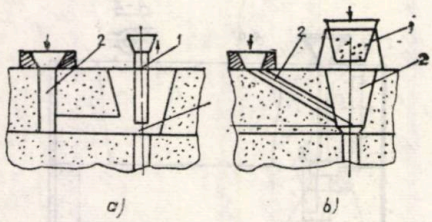


Fig. 5. — Metode simplificate de introducere a microrăcitorilor în timpul turnării

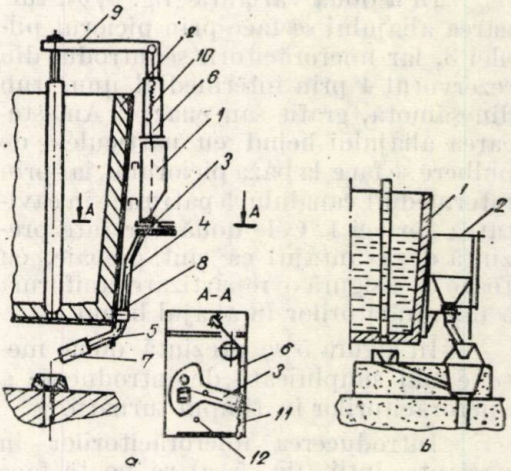


Fig. 6. — Instalații automate de introducere a microrăcitorilor →

În figura 6, *b*, se prezintă o altă metodă de dozare automată a microrăcitorilor, dar prezintă avantajul față de cea din figura 6, *a*, că oțelul lichid se amestecă mai bine cu microrăcitorii, deoarece se utilizează o rețea de turnare ca cea din figura 5, *b*. Instalația de dozare automată 2 a microrăcitorilor se montează pe oala de turnare și este corelată cu închiderea și deschiderea dopului oalei.

În lucrarea [6] prin calcule de schimb de căldură s-a determinat temperatura oțelului carbon după terminarea topirii microrăcitorilor, care este dată de relația :

$$T_m = \frac{100 \cdot T_t - 41 \cdot m}{100 + m} \tag{11}$$

unde : T_t este temperatura de turnare a oțelului, °C ;
m — cantitatea de microrăcitori, în %.

Cu ajutorul relației (11) s-a trasat nomograma din figura 7 din care se poate determina temperatura oțelului în funcție de cantitatea de microrăcitori.

În figura 8 este prezentată o altă nomogramă trasată prin calculele cu care se poate determina cantitatea optimă de microrăcitori (m) în funcție de temperatura de turnare (T_t) temperatura lichidului (T_L) timpul de turnare (τ_t) și grosimea de perete a piesei turnate (R).

De exemplu, dacă timpul de turnare $\tau_t = 320$ s, coeficientul de pierdere de căldură $k_1 = 0,6$, grosimea de perete $R = 0,04$ m, $T_t = 1600$°C și $T_L = 1500$°C din figura 8 rezultă că $m = 2,2$ %.

Pe baza acestei valori $m = 2{,}2\,\%$ se analizează nomograma din figura 7, unde se găsește temperatura oțelului după introducerea microrăcitorilor $T_m = 1570°C$.

În figura 9, este prezentată variația vitezei de solidificare pentru un cilindru în cazul turnării fără microrăcitori (curba 1), turnării cu o cantitate mică de microrăcitori (curba 2) și turnării cu o cantitate mare de microrăcitori (curba 3).

Cînd cantitatea de microrăcitori este mică, ei se topesc rapid și nu au o influență mare asupra vitezei de solidificare.

La o cantitate optimă de microrăcitori (curba 3) atunci cînd se creează un număr mare de germeni de cristalizare viteza de solidificare crește de cîteva ori. Din figura 9, rezultă la o distanță de 100 mm viteza de solidificare crește de la 2,2 mm/min. la 8,2 mm/min. adică de aproape 4 ori.

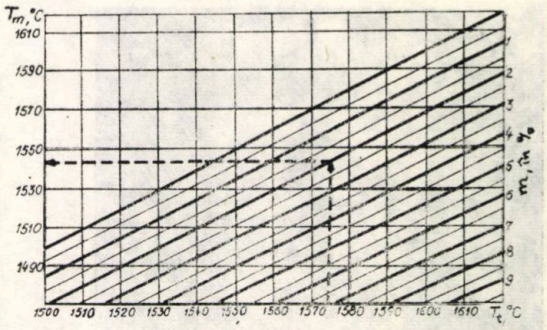


Fig. 7. — Nomogramă pentru determinarea temperaturii oțelului după introducerea microrăcitorilor

Microrăcitorii au o influență mare și asupra volumului de macroretasură.

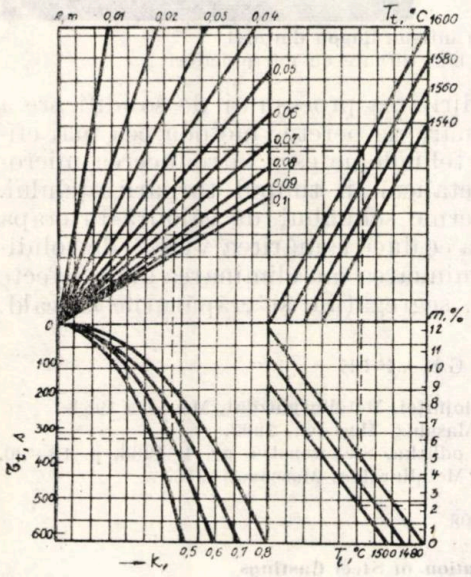


Fig. 8. — Nomogramă pentru determinarea cantității optime de microrăcitori la piesele turnate din oțel

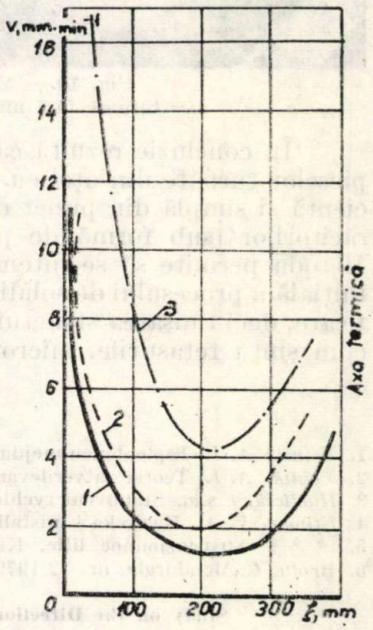


Fig. 9. — Variația vitezei de solidificare în cazul unui cilindru
1 — m = 0% ; 2 — m = 0,05 % ;
3 — m = 1,5 %

În figura 10 se prezintă retasura obținută în cazul unui lingou din oțel cu masa de 100 kg în cazul turnării obișnuite (a) și în cazul turnării cu microrăcitori (*b*).

Rezultă că retasura se micșorează cu aproximativ 30—40% iar întinderea ei pe înălțimea lingoului este mult mai mică în cazul cînd se utilizează microrăcitori.

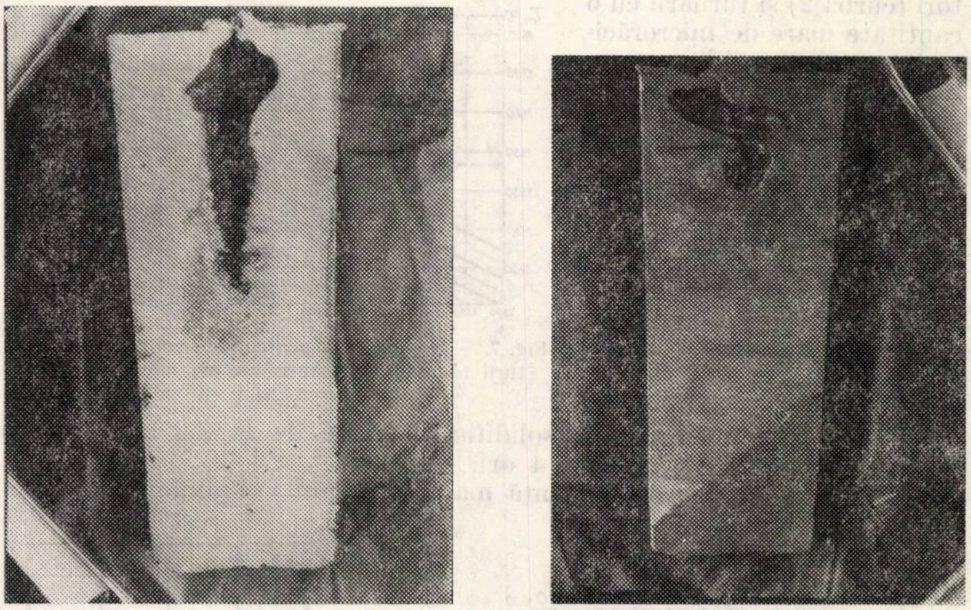


Fig. 10. — Macroretasura într-un lingou din oțel
a = turnare fără microrăcitori; b — turnare cu microrăcitori

În concluzie rezultă că pentru dirijarea procesului de solidificare a pieselor turnate din oțel cu grosime mare de perete, metoda cea mai eficientă și simplă din punct de vedere tehnologic este introducerea microrăcitorilor (sub formă de pulberi metalice) în timpul turnării oțelului. Metoda permite să se intensifice puternic schimbul de căldură în etapa inițială a procesului de solidificare ceea ce duce la mărirea vitezei de solidificare, deci finisarea structurii și la diminuarea sau eliminarea unor defecte cum sînt: retasurile, microretasurile, segregațiile și crăpăturile la cald.

BIBLIOGRAFIE

1. *Veinik, A. I.*, Teploobmen mejdu slitkom i izlojniței, Metallurghizdat, Moscova 1959.
2. *Veinik, A. I.*, Teoria zatverdevania otlivki, Maşghiz, Moscova, 1960.
3. *Havlicek, F.ş.a.*, Stanoveni rychlosti tuhnuti odlitku, Slevarenstvi, nr. 1, 1968, p. 15—20.
4. *Efimov, V. A.*, Razlivka i cristallizația stali, Metallurghia, Moscova, 1976.
5. * * * Suspenzionnoe litie, Kiev, 1977.
6. *Bratu, C.*, Metalurgia, nr. 12/1979, p. 603—608.

Study on the Directional Solidification of Steel Castings

The present work deals with some theoretical and experimental aspects on the directional solidification of steel castings. By microchills using the solidification rate increases by 3...4 times, and the shrinkage is lowered by 30... ...40%.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 2

C.Z.: 621.926.1

DETERMINAREA PUTERII DE ACȚIONARE A AGREGATELOR DE MĂCINARE

LUCIA TOCACI, ANDREI MAGYARI*

În lucrare sînt sintetizate principalele metode de determinare a puterii de acționare a morilor cu bile, sînt studiate condițiile de modificare a cuplului rezistent al morii în perioada de pornire și se dau rezultate experimentale obținute în verificarea puterii instalate a unor agregate de măcinare.

1. Considerații

Puterea instalată în secțiile de măcinare însumează, în marea majoritate a cazurilor, peste 50% din întreaga putere instalată a unei uzine de preparare a substanțelor minerale utile. Îmbunătățirea factorului de putere și micșorarea pierderilor de energie se obțin prin asigurarea unui regim rațional de funcționare a agregatelor de măcinare. Se impune deci ca puterea de acționare a acestor utilaje să fie determinată cu cea mai mare precizie.

În ceea ce privește metodologia determinării puterii de acționare a morilor cu bile nu există o părere unică în literatura de specialitate, fapt care a condiționat apariția unui mare număr de metode și relații de calcul.

Un fenomen important este procesul de pornire. Pînă în prezent, pentru satisfacerea celor mai defavorabile condiții de pornire, motoarele de acționare a morilor cu bile s-au supradimensionat cu 15—20%, alegînd cuplul de pornire de 1,5—18 ori mai mare decît cuplul nominal.

Din experiența de pînă acum privind acționarea morilor cu bile, rezultă că, pentru satisfacerea cerințelor mecanice, cel mai indicat este motorul asincron cu inele. În cazul puterilor mici se mai utilizează și motorul asincron în scurtcircuit cu dublă și triplă colivie. Dezavantajele motoarelor asincrone sînt randamentul și factorul de putere scăzut la viteze mici. Din această cauză turația cea mai utilizată la aceste motoare este de 750 rot/min, care necesită totuși un reductor relativ voluminos, factorul de putere fiind compensat artificial.

Utilizarea motoarelor sincrone cu viteză redusă pentru micșorarea raportului de transmisie și ameliorarea factorului de putere este luată în considerare mai ales la puterile mari.

Manuscris predat redacției la data de 4 martie 1981

* Șef lucrări, dr. ing. Catedra de Metalurgia metalelor neferoase, Prof. dr. ing., Institutul de Mine Petroșani.

Alegerea tipului de motor se face pe baza unor considerații tehnico-economice privind ansamblul motor — reductor.

Se vor examina în continuare cîteva probleme legate de determinarea puterii de acționare a morilor cu bile cu referire la condițiile concrete ale unor agregate în funcțiune.

2. Metode de determinare a puterii de acționare a morilor cu bile

2.1. *Metode analitice*

2.1.1. *Metoda cuplului rezistent*

Morile cu bile aparțin categoriei de utilaje cu puterea de acționare relativ constantă, deci suprasarcinile se exclud prin caracterul mecanismului. Oscilațiile izolate ale sarcinii sînt provocate de mișcarea neuniformă a bilelor și nu duc la modificarea puterii medii absorbite.

La începutul mișcării, bilele sînt în contact cu suprafața interioară a tamburului, pînă la rotirea acestuia cu un unghi echivalent cu unghiul de taluz natural al bilelor (fig. 1). Prin rotirea în continuare a tamburului, bilele se ridică pînă la o anumită înălțime, apoi se rostogolesc în jos sub formă de cascadă.

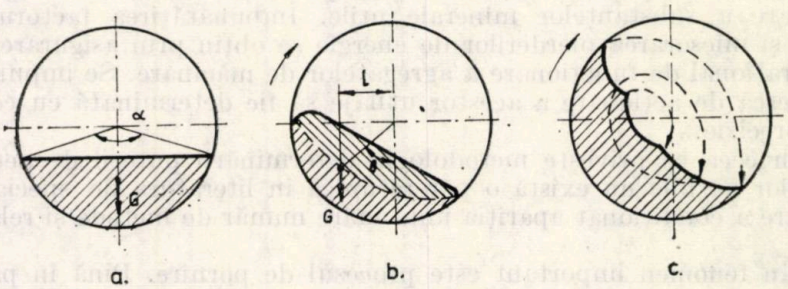


Fig.1. Fazele deplasării încărcăturii de bile :
a — starea de repaus ; b — regim de cascadă ; c — regim de aruncare.

Prin creșterea în continuare a vitezei de rotație, se trece în regim de cădere prin aruncare, regim în care lucrează majoritatea morilor cu bile.

Cuplul de rezistență al morii, redus la arborele motorului este :

$$M = \frac{M_b + M_{fr}}{\eta_1 \cdot i} = \frac{M_b}{\eta \cdot i} \tag{2.1}$$

în care : M_b este cuplul rezistent al încărcăturii de bile;
M_{fr} — cuplul de frecări în lagăre;
η_1 — randamentul transmisiei;
η — randamentul global care ține seama de reductor și de lagăre;
i — raportul de transmisie.

Pentru regimul de cascadă cuplul M_b se determină cu relația :

$$M_b = G_b \cdot l \tag{2.2}$$

unde : G_b — masa încărcăturii ;
l — brațul forței (fig. 1).

Puterea necesară pentru rotirea tamburului în acest regim este :

$$P = \frac{G_b l \omega}{\eta} \tag{2.3}$$

unde : ω este viteza unghiulară a tamburului.

Conform figurii 1, brațul forței se exprimă prin relația :

$$l = \frac{D \sin^3 \frac{\alpha}{2}}{3\pi\varphi} \sin \theta \tag{2.4}$$

în care : D — diametrul interior al tamburului ;
φ — coeficientul de umplere al tamburului cu bile și material ;
α — unghiul central ce caracterizează gradul de umplere al tamburului (fig. 1).

Valoarea acestui unghi se determină din ecuația transcendentă

$$0{,}0087\ \alpha - 0{,}5 \sin \alpha = \pi\varphi \tag{2.5}$$

Se știe că :

$$G_b = \frac{\pi D^2}{4} \varphi L \gamma_b \tag{2.6}$$

și

$$\omega = \psi \frac{\pi\sqrt{2}}{\sqrt{D}}$$

unde : L este lungimea interioară a tamburului ;
γ_b — greutatea volumetrică a încărcăturii de bile ;
φ — viteza relativă de rotație a tamburului.

Ținînd seama de relațiile (2.6) și (2.7) în ecuația (2.3), puterea de acționare devine :

$$P = 3{,}62\, D^{2.5} L \gamma_b \psi \sin^3 \frac{\alpha}{2} \sin \theta \frac{1}{\eta} \tag{2.8}$$

2.1.2. *Metoda puterii de referință*

2.1.2.1. *Metoda lui Hukki*

Puterile de acționare a morilor cu bile de același tip satisfac relația :

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{D_1^{2,5} L_1}{D_2^{2,5} L_2} \tag{2.9}$$

Relația de mai sus este valabilă pentru orice regim de funcționare. Ca putere de referință s-a considerat puterea de 490 kW a unei mori cu bile, cu dimensiunile $D \times L = 3\,200 \times 3\,100$ mm, avînd viteza relativă $\psi = 0{,}825$ și coeficientul de umplere $\varphi = 0{,}4$. Astfel relația de calcul a puterii devine :

$$P = 8{,}64\, k_m D^{2,5} L \quad [\text{kW}] \tag{2.10}$$

unde k_m este coeficientul de reducere (fig. 2).

După H u k k i, relația (2.10) este de forma :

$$P = 9\, k_m D^{2,5} L \quad [\text{kW}]$$

Pentru determinarea puterii la arborele motorului, se ține cont și de randamentul transmisiei :

$$P = 9\, k_m D^{2,5} L \frac{1}{\eta} \quad [\text{kW}] \tag{2.11}$$

2.1.2.2. *Metoda lui Gay*

În cadrul acestei metode s-a considerat ca putere de referință puterea de acționare a unei mori cu bile cu dimensiunile 610 ×610 mm (fig. 3).

Puterea la arborele motorului de acționare se determină cu relația :

$$P = 3{,}44\, [(1{,}64\, L - 1)\, k + 1]\, D^{2,5} P_r \frac{1}{\eta} \quad [\text{kW}] \tag{2.12}$$

unde : $k = 0{,}9$ pentru $D \leqslant 1{,}5$ m ;
$k = 0{,}85$ pentru $D > 1{,}5$ m.
P_r — puterea de referință determinată cu diagrama din figura 2.

2.1.3. *Metoda lui Neronov*

Pe baza acestei metode se poate obține limita inferioară a puterii de acționare a morilor :

$$P = 2{,}31 \frac{G_b}{\varphi} \sqrt{D} \psi^3 [3(1 - k^4) - 2\psi^4 (1 - k^6)] \frac{k_1}{\eta} \quad [\text{kW}] \tag{2.13}$$

unde k este un coeficient cu valori dependente de coeficientul de umplere și de viteza relativă a tamburului (fig. 4) ;
k_1 — coeficient de rezervă.

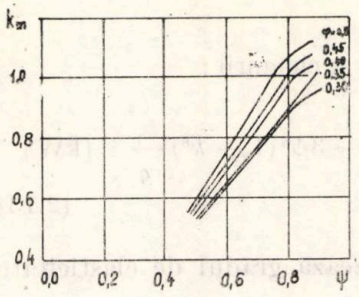


Fig. 2. Valorile coeficientului k_m pentru diferite viteze de rotație și grade de umplere.

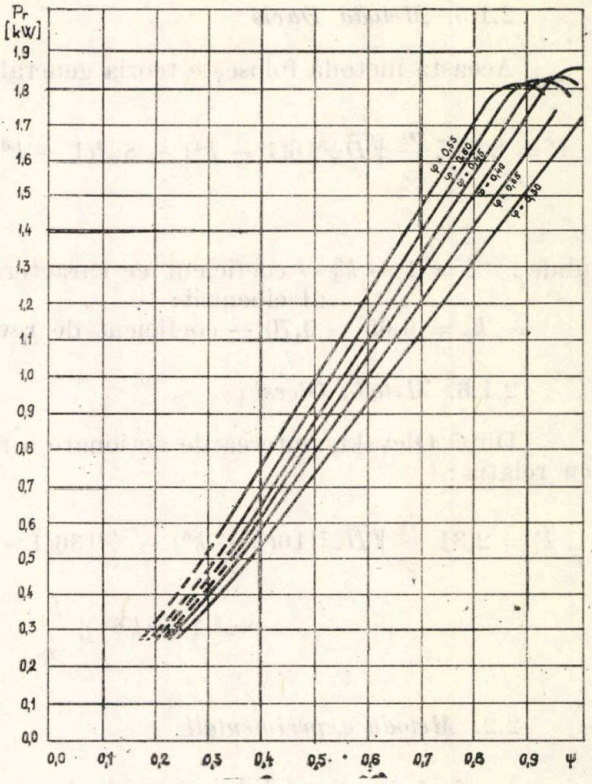


Fig. 3. Dependența puterii de → acționare a unei mori cu bile 610×610 mm de gradul de umplere și viteza relativă.

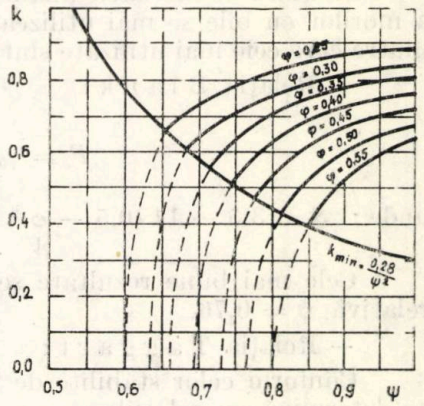


Fig. 4. Valorile coeficientului k pentru diferite condiții de măcinare.

2.1.4. *Metoda Levenson-Kantorovici-Andreev*

Are la bază aceleași considerații teoretice ca și metoda precedentă, relația și calculul fiind mai complete:

$$P = 2{,}31 \frac{G_b}{\varphi} \sqrt{D} \psi^3 \left[3(1 - k^4) - 2\psi^4(1 - k^6) + \frac{3}{8}(1 - k^4) \right] \frac{k_1}{\eta_1} \quad [\text{kW}] \tag{2.14}$$

2.1.5. *Metoda Davis*

Această metodă folosește teoria generală a ciocnirii :

$$P = 2{,}31\,\xi\,\frac{G_b}{\varphi}\sqrt{D}\psi^3[6(1-k^4) - 8\psi^4(1-k^6) + 3\psi^8(1-k^8)\frac{k_1}{\eta}] \quad [\text{kW}] \tag{2.15}$$

unde : $\xi = 1 - k_2^2$ — coeficient ce caracterizează gradul de elasticitate al ciocnirii ;
$k_2 = 0{,}65 - 0{,}70$ — coeficient de revenire.

2.1.6. *Metoda Olevski*

După Olevski, puterea de acționare a morilor cu bile se determină cu relația :

$$P = 2{,}31\,\frac{G_b}{\varphi}\sqrt{D}\psi^7\{16(1-k^6) - \psi^4[36(1-k^8) - 28{,}8\,\psi^4(1-k^{10}) + 8\psi^8(1-k^{12})]\}\frac{k_1}{\eta} \quad [\text{kW}] \tag{2.16}$$

2.2. *Metode experimentale*

În afară de metodele analitice de determinare a puterii de acționare a morilor cu bile se mai utilizează și metode bazate pe relații empirice, dintre care cele mai utilizate sînt :

— Relația B l a n k :

$$P = \gamma_b V \sqrt{D} S \quad [\text{kW}] \tag{2.17}$$

unde : $S = 3{,}5 - 14\,(0{,}5 - \varphi)^2$ — coeficient experimental ;
V — volumul interior al morii.

Cele mai bune rezultate se obțin cu această relație pentru viteza relativă $\psi = 0{,}76$.

— Relația T a g g a r t :

Conform celor stabilite de Taggart, puterea de acționare a morilor se determină cu relațiile :

pentru mori cu bile cu cameră de evacuare :

$$P = 0{,}92\,(4{,}5 + 2{,}8\,D)\,G_b \quad \text{kW} \tag{2.18}$$

pentru mori cu bile cu descărcare centrală :

$$P = 0{,}92\,(3{,}7 + 1{,}48\,D)\,G_b \quad [\text{kW}] \tag{2.19}$$

pentru mori cu bare :

$$P = 0{,}92\,(3{,}7 + 1{,}2\,D)\,G_b \quad [\text{kW}] \tag{2.20}$$

— Formula Institutului Tehnologic Unional din Moscova :

$$P = (3\sqrt{2}\,\sqrt{D}\,L\psi + 3{,}3\,\sqrt{2}\,\gamma_b D^{2,5} L\varphi^{0,9}\psi)\,\frac{1}{\eta} \quad [\text{kW}] \tag{2.21}$$

Puterile calculate cu aceste metode dau în unele cazuri diferențe apreciabile, motiv pentru care la adoptarea definitivă a puterii este indicat să se considere media valorilor obținute prin mai multe metode.

3. Modificarea cuplului rezistent al morii cu bile în perioada de pornire

Expresia generală a cuplului rezistent al tamburului este :

$$M = M_b + M_{fr} \tag{3.1}$$

În momentul inițial al pornirii ($\theta = 0$) forța G_b trecînd prin centrul de rotație al tamburului (fig. 1), cuplul rezistent al încărcăturii de bile și de material este nul, însă există cuplul de frecări în lagăre M_{fr}.

Cuplul de pornire în momentul inițial este deci :

$$M_p = Grf \tag{3.2}$$

în care : G este greutatea totală a părților în mișcare ;
f — coeficientul de frecare în lagăre ;
r — raza fusului tamburului.

La începutul pornirii datorită dislocării lubrefiantului de către fus, se poate considera că ungerea lipsește cu desăvîrșire, contactul între suprafața fusului și a lagărului făcîndu-se nemijlocit. Din această cauză coeficientul de frecare se adoptă pentru cazul frecării uscate, ca fiind situația cea mai defavorabilă.

După scoaterea din repaus a tamburului, cuplul de frecări scade din cauza micșorării valorii coeficientului de frecare. Noua valoare a cuplului de frecări rămîne constantă, în timp ce cuplul rezistent al încărcăturii variază în funcție de unghiul de rotație. Această variație se poate determina cu relația (2.2).

Pentru calculul brațului forței G_b poate fi utilizată și relația simplificată :

$$l = \frac{D}{2}\left[1 - 0{,}576\left(1 - \cos\frac{\alpha}{2}\right)\right]\sin\theta \tag{3.3}$$

echivalentă cu relația (2.4).

Cuplul rezistent al încărcăturii crește liniar în funcție de variația unghiului de rotire pînă la o anumită valoare constantă. Eventualele oscilații ale cuplului rezistent în jurul acestei valori se datoresc mișcării neuniforme a încărcăturii de bile.

4. Rezultate experimentale

Pe baza metodelor expuse mai sus, s-a verificat puterea instalată la morile cu bile 2 700 × 2 800 mm montate în secția de măcinare a unei uzine de preparare, în următoarele condiții:

— diametrul interior al tamburului . . . . . $D = 2{,}7$ m
— lungimea interioară a tamburului . . . . . $L = 2{,}8$ m
— coeficientul de umplere . . . . . $\varphi = 0{,}282$
— unghiul central al încărcăturii . . . . . $\alpha = 138°$
— greutatea încărcăturii de bile . . . . . $G_b = 20$ t
— greutatea volumetrică a încărcăturii. . . . . $\gamma_b = 4{,}6$ t/m^3
— viteza unghiulară a tamburului . . . . . $\omega = 2{,}18$ rad/s
— viteza relativă a tamburului . . . . . $\psi = 0{,}806$
— randamentul global . . . . . $\eta = 0{,}75$
— coeficientul de reducere . . . . . $k = 0{,}85$
— coeficientul de revenire . . . . . $k_2 = 0{,}7$
— puterea de referință . . . . . $P_r = 1{,}5$ kW
— coeficientul de frecare . . . . . $f = 0{,}3$ (0,18)
— raza fusului tamburului . . . . . $r = 0{,}45$ m.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile puterii instalate necesare, determinate prin diferite metode.

Tabelul 1

Relația de calcul	(2.11)	(2.12)	(2.13)	(2.14)	(2.15)	(2.16)	(2.17)	(2.19)	(2.21)	Media
Puterea instalată (kW)	340	333	295	349	298	357	338	227	374	324

Analizînd rezultatele obținute a căror valoare medie este de 324kW și ținînd cont de faptul că puterea motorului instalat este de 360 kW, se observă o ușoară supradimensionare pentru condițiile de funcționare a morii. Cu alte cuvinte, puterea instalată ar permite majorarea încărcăturii de bile cu cca 3 t, coeficientul de umplere avînd o valoare destul de mică (0.282).

În uzinele de preparare morile au o funcționare practic continuă, cu opriri relativ rare, deci motoarele lor de acționare funcționează în regim de lungă durată.

Caracteristicile motoarelor electrice sînt date pentru temperatura de 35°C a mediului ambiant. În halele de măcinare ale uzinelor de preparare din țară temperatura medie anuală este cu mult sub această valoare (cca 20°C). Ținînd seama de temperatura reală a mediului ambiant de 20°C în care funcționează motoarele, pentru această diferență de temperatură rezultă un coeficient de majorare admisibilă a puterii de 1,14, ceea ce la puterea nominală de 360 kW reprezintă 50,4 kW putere de rezervă. Astfel, supradimensionarea apare și mai evidentă, cu toate consecințele defavorabile ce apar atît din punct de vedere tehnic cît și economic.

Valorile cuplului rezistent în perioada pornirii, în funcție de unghiul de rotire al tamburului sînt redate în tabelul 2, iar graficul acestei funcții este redat în fig. 5.

După cum se observă din diagramă, după scoaterea tamburului din repaus, cuplul rezistent crește aproape liniar în funcție de unghiul de rotație, iar începînd de la unghiul 46° cuplul va avea o valoare medie constantă în jurul căreia oscilează în timpul regimului stabilizat, datorită mișcării

Tabelul 2

θ [grade]	l [m]	M_{fr} [kNm]	$M_b = G_b l$ [kNm]	$M = M_{fr} + M_b$ [kNm]	$\frac{M}{M_N}$
0	0,000	46,30	0,00	46,30	0,313
5	0,075	27,80	14,72	42,52	0,288
10	0,148	27,80	29,00	56,80	0,383
20	0,290	27,80	57,00	84,80	0,570
30	0,425	27,80	83,50	111,30	0,750
35	0,488	27,80	96,00	124,80	0,845
40	0,543	27,80	103,50	131,30	0,885
45	0,602	27,80	110,00	145,80	0,983
46	0,612	27,80	120,20	148,00	1,0

neuniforme a încărcăturii de bile. Amplitudinea oscilațiilor este influențată de natura căpușelii tamburului. Prin alegerea unei căptușeli adecvate, se poate micșora la minim alunecarea bilelor pe suprafața interioară a

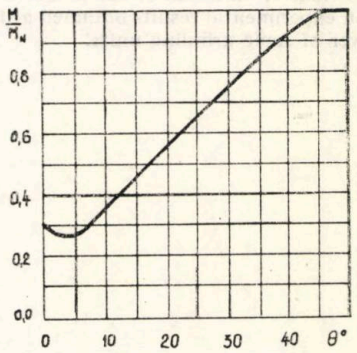


Fig. 5. Variația cuplului rezistent în perioada de pornire.

tamburului și astfel amplitudinea oscilațiilor, asigurînd o sarcină mai uniformă pentru motorul de acționare.

Din diagrama 5, necesară pentru calculul regimului de pornire, se remarcă și faptul că morile cu bile nu aparțin categoriei de utilaje cu pornire grea, părere susținută pînă nu demult.

Concluzii

Sintetizînd cele de mai sus, și ținînd seama de tendințele actuale în domeniul acționării morilor pentru un consum minim de energie, rezultă următoarele :

— pentru evitarea supradimensionării motoarelor de acționare a morilor se recomandă orientarea după media puterilor obținute prin mai multe metode ;

— este necesar să se țină cont încă în faza de proiectare a acționării morilor de temperatura reală a mediului ambiant pentru determinarea corectă a puterii necesare;
— morile cu bile aparținînd categoriei de utilaje cu pornire ușoară, în alegerea motoarelor de acționare nu se impun restricții din punctul de vedere al pornirii;
— existînd puteri de rezervă neutilizate relativ mari în instalațiile de măcinare din uzinele noastre de preparare, se impune o verificare a puterilor instalate, ținînd seama de condițiile reale de funcționare și luarea unor măsuri de utilizare a acestor rezerve prin schimbarea adecvată a parametrilor de funcționare, acordînd în același timp o atenție deosebită răminerii parametrilor de performanță în domeniul optim.

BIBLIOGRAFIE

1. *Olevski, V. A.*: Razmolnoe oborudovanie obogatitelnih fabrik. Moskva, 1963.
2. * * * : Gornorudniie maşinî i avtomatika. Moskva, 1966.
3. *Magyari, A.*: Untersuchungen zur nassen Durchlaufmahlung, T.U. Clausthel, 1974.

The Calculation of the Power of Grinding Units

The aim of the prezent work is to present a synthesis of the main methods used to calculate the needed power of the ball mills. The stress is put upon the conditions of variation of the torsion couple of the mill in the starting period and upon experimental results obtained at the check — up experiments of the installed power of some grinding units.

c. 1323 — I. P. Informația

40 480

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pure et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff fro.n Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALURGIE

parait tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi lès travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE—METALURGIE

TOMUL XLIII NUMĂRUL 3 ANUL 1981
IULIE—SEPTEMBRIE

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10, România, Căsuța poștală 2356
TELEX : 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest ROMANIA

Sumar

Summary

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

c.z. : 519.48

AN ANALOG OF NAGATA THEOREM FROM U.F.D.

R. URSIANU*

In this note an extention of the Nagata theorem concerning U.F.D. to the almost laskerian domain is given.

The rings considered are commutative with identity element.

A proof of the following Nagata's theorem ([1]) is given by N. Radu ([2], VIII, 2.9):

„Let A be an noetherian domain and let S be its multiplicative part, generated by the prime elements $(p_i)_{i\in I}$. If $S^{-1}A$ is u.f.d., then A is u.f.d."

The mentioned proof is essentially based on the theorem of the principal ideal ([2], VII, 3.10), as well as on the corollary VII, 2.6. the implications d) ⇒ a).

In the book of I. Kaplansky ([4]) this result is generalized to the domains with a.c.c.

In the present paper Nagata's theorem is extended to the almost laskerian domains ([3]).

Definition: A ring A will be called an almost laskerian ring, if every ideal of finite type of A admits a primary finite decomposition

The following lema is proved:

Lema 1 Let A be an almost laskerian ring and let I A be a finite ideal of A. Then:

$$\bigcap_{n=1}^{\infty} I^n = \{a \in A;\ \text{there is } b \in I,\ (1-b)a = 0\} \qquad (1)$$

Proof: If we denote by J, the right hand in (1), then it follows immediately that $J \subseteq \bigcap_{n=1}^{\infty} I^n$. Let $a \in \bigcap_{n=1}^{\infty} I^n$ be. Since I is an ideal of finite

Manuscript received 7 November 1980

* Lecturer, Chair of Mathematics

type and A is an almost laskerian ring, the ideal I admits a finite primary decomposition. Thus, there is $m_0 \in \mathbb{N}$ such that

$$(aI + I^m) \cap (aI : I^m) = aI \tag{2}$$

for every $m \geqslant m_0$, m natural.

Since $Aa \subseteq I^m$ and $I^m a \subseteq Ia$, the following inclusions hold:

$$Aa \subseteq (Ia + I^m) \cap (Ia : I^m) = Ia$$

Hence, by the previous relations it follows that the equality $Ia = Aa$ holds. Thus, there exists $b \in I$ such that $a = ba$ i.e. $(1 - b)a = 0$.

Therefore $a \in J$ and lema 1 is proved.

Consequence: Let A be an almost laskerian ring and let I $I \subseteq A$, be an ideal of finite type. If A is a domain, then $\bigcap_{n=1}^{\infty} I^n = (0)$.

Using the previous notation, this result follows immediately from (1), since $J = (0)$.

Lemma 2. Let A be an almost laskerian domain. If $p \in A$ is a prime element, than the ideal Ap is a nonzero minimal prime ideal.

Proof. Let P be a nonzero prime ideal such that $P \leqslant Ap$. Let $a \in P$. Since $a \in Ap$ it follows that $a = a_1 p$ with $a_1 \in A$. Since $p \notin P$ (otherwise, the equality holds) it follows that $a_1 \in P$. Thus, there is $a_2 \in A$ such that $a_1 = a_2 p$, with $a_2 \in A$, etc.

It follows that $a \in Ap^n$, for every $n \in \mathbb{N}$.

Therefore $a \in \bigcap_{n=1}^{\infty} Ap^n = (0)$ (lemma 1, consequence) and $a=0$. Thus the prime ideal contained in the ideal Ap is only the null ideal.

The following simple theorem of I. Kaplansky ([4]) will be used to proof the main result of the present paper:

„Theorem 5: The domain A is u.f.d. if and only if every nonzero prime ideal contains a nonzero, principal, prime ideal".

Using the book of Kaplansky it is seen that S is a multiplicative system generated by a family of prime elements of the domain A, then S is saturated ([4], theorem 2).

The main result of the present paper arises:

Theorem: Let A be an almost laskerian domain. Let $\mathfrak{P}$ be a family of the prime elements, $\mathfrak{P} = \{p_i;\ i \in I\}$, and let S be the closed multiplicative system generated by this family.

If $S^{-1}A$ is u.f.d., then A is u.f.d.

Proof. Using lemma 2, we observe that the prime ideals pA with $p \in \mathfrak{P}$ are the nonzero and minimal ideals. To prove that A is u.f.d. it is sufficient to prove that every minimal, nonzero, prime ideal is a principal ideal.

Let $Q \subset A$ be a nonzero, prime ideal.

If there is $p_i \in \mathfrak{P}$ such that $p_i \in Q$, then $p_i A \subseteq Q$.

Therefore we can assume that $p_i \notin Q$, for every $i \in I$. Let $S^{-1}Q$ be the extension of Q to the ring of fractions $S^{-1}A$. Since S is saturated it

follows that $Q \cap S = \Phi$ and $\overset{-1}{S}Q$ is a proper ideal of the ring $\overset{-1}{S}A$. The equivalence from Proposition 1, leads to the inclusion $\overset{-1}{S}Q \supseteq \frac{a}{s} \cdot \overset{-1}{S}A$. with $s \in S$, since $\overset{-1}{S}A$ is u.f.d.

Since s is invertible in the ring $\overset{-1}{S}A$, the following equality holds:

$$\frac{a}{s} \cdot \overset{-1}{S}A = \frac{a}{1} \overset{-1}{S}A$$

It is possible to choose $a \in Q$ such that a should be not divisible with either prime element from the family $\mathfrak{P}$.

Firstly, observe that a is not divisible with the infinite number of element with the infinit number of elements from the family $\mathfrak{P}$. Otherwise, since Ap_i are the minimal ideals and the ring A is almost laskerian, then the ideals $Ap_i \in Ass\ (A/Aa)$ which contradict the condition of finiteness of $Ass\ (A/Aa)$.

There is only a finite number of the prime elements from the family $\mathfrak{P}$ which divide a. Let $p_{i_1}, p_{i_2}, \ldots, p_{i_s}$ be these elements.

Secondly, a cannot be divisible with an infinity of powers of the element p_{i_k}, for every k, $1 \leqslant k \leqslant s$, since, contrary, it follows from consequence of lemma 1, that $a \in \bigcap_{n=1}^{\infty} p_{i_k}^n = (0)$ i.e., $a = 0$.

There is $a_1 \in A$ nonzero, nonunity such that

$$a = a_1 \cdot p_{i_1}^{n_1} p_{i_2}^{n_2} \ldots p_{i_s}^{n_s} \qquad n_1, n_2, \ldots, n_s \in \mathbb{N} \cup \{0\}$$

Since $a \in Q$ and $p_{i_1}, p_{i_2}, \ldots p_{i_s} \notin Q$ it follows that $a_1 \in Q$. Taking into account, using that A is a domain and $p_{i_1}^{n_1}, p_{i_2}^{n_2} \ldots p_{i_s}^{n_s} \in S$ it follows that a and a_1 define the same class in $\overset{-1}{S}A$. This imply the equality:

$$\frac{a_1}{1} \cdot \overset{-1}{S}A = \frac{a}{s} \cdot \overset{-1}{S}A$$

Then there is $a \in Q$ a nondivizible with any element of the family $\mathfrak{P}$, such that

$$\overset{-1}{S}Q \supseteq \frac{a}{1} \cdot \overset{-1}{S}A$$

We will state that the ideal aA is prime and because $Q \supseteq Aa$ it follows that A is u.f.d.

Let $x, y \in A$ be such that $xy \in aA$.

Then $\frac{xy}{1} \in \frac{a}{1} \cdot \overset{-1}{S}A$. Suppose that $\frac{y}{1} \notin \overset{-1}{S}Q$ then $\frac{x}{1} \in \frac{a}{1} \overset{-1}{S}A$.

There is $b \in A$ such that $\frac{x}{1} = \frac{a}{1} \cdot \frac{b}{s}$.

Since A is a domain, it follows that $sx \cdot ab$ where $s = p_{j_1}^{m_1} p_{j_2}^{m_2} \ldots p_{j_t}^{m_t}$ with $p_{j_i} \in \mathfrak{Q}$.

For every k, $1 \leqslant k \leqslant t$ such that $p_{j_k} | ab$ and $p_{j_k} \nmid a$, it follows that $p_{j_k} | b$.

After a finite number of „simplifications" we construct $b_1 \in A$ non-divisible with p_i for every $i \in I$ such that $x = ab_1$.

Thus $x \in Aa$ and Aa is a prime ideal.

Corollary: Let A be a laskerian domain (strong laskerian) and $S \subset A$ be a closed multiplicative system generated by a family of the prime elements from the ring A.

If $S^{-1}A$ is u.f.d., then A is u.f.d.

Remarks

1) The proof of this theorem is not similar with the proof from [2] since in an almost laskerian domain there is no similar result with the principal ideal theorem.

2) Similarly, the implication d)⇒a) from ([2], VIII, 2.6.) cannot be used because A is a domain.

3) In [4], I. Kaplansky prove that in a domain with the a.c.c. a similar implication holds. The present theorem, cannot be deduced from this, since a valuation nonoetherian ring A of rank 1 is a laskerian ring which has not a.c.c. for principal ideals.

REFERENCES

1. *M. Nagata*, J. Math. Soc. Japan 9 (1957), 143—45.
2. *N. Radu*, „Inele locale", vol I, Ed. Academiei RSR, 1968.
3. *N. Radu*, „Descompunerea primară", manuscris.
4. *I. Kaplansky*, "Commutative Rings", J. Willey 1970.

O analoagă a teoremei lui Nagata pentru U.F.D.

În această notă este prezentată o extindere la cazul inelelor aproape laskeriene, a teoremei lui Nagata, privind U.F.D.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

FIZICĂ

c.z.: 537.311.33
669.058

PROTECTED HIGH EFFICIENCY, AND SIMPLE FABRICATED SILICON SOLAR CELL

A. O. ATTIA, A. A. MONTASSER, I. EL-DOKANY

P-N-Si junction has been used for conversion of solar energy to electrical energy.
Simple equivalent circuit for the cell has been used to evaluate the main parameters limiting the cell efficiency. An optimized cell construction has been estimated and using Al-metal for metallization. Stablished and optimized techniques has been used for the cell fabrication using the finger metallization technique with estimated dimensions. Cell with 2.4 square centimeters gave 0.3 milliwatt per centimeter square at normal light intensity which proved to be satisfactory.

A solar cell is simply a semiconductor photo diode which has been utilized to convert sun light and heat into electrical power quite efficiency. The dominant parameters for the cell are the conversion efficiency and its power output.

The solar spectrum dictates the range of materials that can be used for such energy conversion. The smaller the energy gap of the semiconductor, the larger the portion of the solar spectrum which is utilized, but the maximum photo voltage obtainable is correspondingly smaller.

On the other hand, a larger energy gap can give a higher photovoltage and a lower leakage across the junction (or saturation current I_0). Therefore, an important factor in the cell design is an optimization of its spectral response.

If the atmospheric absorption is neglected (as in space), the optimum energy gap is about 1.6 eV. Such atmospheric absorption resulted in lowering the energy gaps. For different energy gap-materials, the efficiency have been calculated considering different thicknesses of atmosphere (1). Cd Te promises the highest efficiency, but the best overall performance thus far has been stated to be obtained with Si (1). An efficiency of 14% has been reported for Si (2), where for Ga As (i.e higher energy gap)

Manuscript received 5 June 1980
* Faculty of Electronic Engineering Monofia University

yielded 11% efficiency. For extending the spectral sensitivity of solar cells, heterojunctions have been made between semiconductors of different energy gaps, the radiation entering the junction through the material with the largest energy gap (4).

As Si is still the most highly developed semiconductor technology and the simplest techniques are used for its processing, so it is the most promising material. Work described here, Si is the basic used material, aiming to get an optimized protected cell.

The equivalent circuit of the cell can be represented simply where R_L is the load resistance, R_s is the internal series resistance of the diode.

The radiation incident and absorbed by the P—N junction ($h\nu$) within one diffusion length of the interface junction line, generates a current (i.e the short circuit current I_{sc}). Part (major part) of this current flows through the load I_L and another (minor) part is injected across the junction (I_0). So :

$$V_L = V - I_L R_s \tag{1}$$

But,

$$I_L = I_{sc} - I_0 (\exp qV/KT - 1) \tag{2}$$

The open circuit voltage V_{oc} (i.e $I = 0$) is given by,

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln \left[\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right] \tag{3}$$

From Eqs 1, 2;

$$V_L = \frac{KT}{q} \ln \left[1 + \frac{I_{sc} - I_L}{I_0} \right] - I_K R_s \tag{4}$$

So, any losses across R_s will reduce the output power and reduce the overall efficiency. Reduction of R_s means increasing of the N-layer, which result in reducing the collected carriers that are generated by illumination (i.e the depth of the N-layer is larger than the diffusion length). However, compromising between high collection efficiency and low series resistances must be taken into consideration. Also the losses due to the incident rays reflection can be overcomed the surface by an antireflection coating.

Solar-Cell Design

The geometrical dimensions of the S.C is preferably to be as large as possible, but this is limited by the technological facilities. This obliged us to limit our cell by an area of 16 × 16 mm². For reasonable sheet

resistance a P — Si substrate is used, and boron doped 2×10^{16} atoms/cm^3. The N-layer is also with the same doping concentration (phosphorous).

The N-layer depth, which will be the upper layer is to be 4 um as the diffusion length for the mentioned doping and the sheet resistance were considered. The metal finger width is 0.6 mm and separating distance is 1.8 mm. But the back metallized layer is thin and continuous. Aluminium was the available metal for metallization. The metallized layer thickness is 4000 Å.

Experimental work

The mentioned Si — substrate with thickness 150 um has been used, cleaned and dried.

a) *Phosphorous glass deposition* :
Thermal decomposition of phosphorus oxychloride ($P O Cl_3$) and tetra-ethyl (ortno-silicate) in an inert atmosphere (Ar_2) has been used (5), at 950°C for 16 min. This gives a glass layer of 2000 Å. This is followed by drive-in diffusion step.

b) D*rive-in diffusion* :
Phosphorus diffusion has been carried out in oxidizing atmosphere diluted by N_2-gas ($N_2|O_2$: 80 to 20) at 1150°C.

c) *Metallization* :
Vacuum thermal, has been used for 2000 Å Al-layer deposit-ion after using lithographic technique for opening the required metallized area as in the cell diagram shown.

d) *Testing of the samples* :
The fabricated sample has been tested at normal light intensities at midday.
The maximum power obtained at 0.5 V and 60mA is 0.3 Watt/cm^2

Conclusion

Using of the most simple technique with the optimized mentioned cell parameters (substrate doping, N-layer depth, metallization configuration) give satisfactory results compared with the published data for relatively complex techniques.

For more protection we propose the using of Mo — metal for metallization and followed by 1000 Å — layer of phosphorus glass using the mentioned technique. This makes unmetallized area glass layer thickness to be 3000 Å which still quite transparent, this glass layer which will cover all the cell will protect the cell from any atmospheric effect.

REFERENCES

1. *J. Loferski*, J. Appl. phys. 27, 777, 1956.
2. *M. Wolf*, Proc. IRE 48, 1246, 1960.
3. *P. Rappaport, J. J. Wysocki*, Acta, Electronica 5, 364, 1961.
4. *D. A. Cusano*, Solid State Elec. 6, 217, 1963.
5. *A. O. Attia*, Ph. D. Thesis, Shouthampton University, 1975.

Baterie solară cu siliciu, de fabricație simplă, de mare eficiență

S-a folosit joncțiunea de Si p/n pentru conversia energiei solare în energie electrică. Un circuit echivalent simplu al celulei a fost folosit pentru a evolua principalii parametri ce limitează eficiența. A fost estimată o construcție ameliorată a celulei folosind metalizarea cu aluminiu. Puterea specifică a celulei de 2,4 cm^2 s-a dovedit, la intensitate luminoasă normală, satisfăcătoare, anume 0,3 mW/cm^2.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

CHIMIE

C.Z.: 542.65:547.473.2
536.6

RELATION BETWEEN FUSION THERMAL EFFECT AND POLYCAPROLACTAM CRYSTALLINITY

RODICA VÎLCU, MIHAELA OLTEANU, FLORICA IRINEI*

The polycaprolactam was obtained by fast anionic polymerization of the caprolactam at different thermal rates. The cristallinity of so obtained polymer was calculated from the fusion heat determined by DSC and densities. The structural imperfections were analysed by nondestructive methods.

The polycaprolactam, like the most of the linear polymers with big molecular weight, can be obtained in different crystalline forms: dendrites and single lamellar crsytalls by crystallization from dilluted solutions [1,2] and spherulites by crystallization from melt [3]. On direct convertion of the monomer into the crystalline polymer, advanced degrees of crystallization can be obtained. As such polymers are the most stable thermodynamically, they being characterized by the highest values for the fusion heat [4].

In the case of caprolactam, the convertion is realised by the procedure of fast anion polymerization at a temperature below the polymer melting point [5].

However the fast anionic polymerized polycaprolactam has different degrees of crystallinity, function of reaction mixture, (composition, monomer ratio, catalyst, co-catalyst) as well as of thermal regime. The polymers with different crystallinity degrees can have different structural faults of micro-or macroscopic dimensions [6,7]. The macroscopic faults appear on obtaining finite or semi-finite objects from polyamide.

The present contribution aims at correlating the crystallinity degree of polycaprolactam to the thermal regime of fast polymerization.

Experimental

In order to obtain polycaprolactam anion polymerized below the melting temperature of the polymer, metallic sodium and toluilene diisocyanate were added in concentrations of 0.3 moles for 100 moles capro-

Manuscript received 16 September 1980

* Prof. dr. doc.; Lecturer dr.; Lecturer dr., Chair of Physical Chemistry

lactam. The mixture was prepared in a glass vessel provided with mechanical stirring, thermometer and a tube for nitrogen bubbling.

The composition was poured into a vertical tubular stainless steel reactor of 60 cm height and 5 cm inner diameter, provided with 4 iron-constantan thermocouples. The temperature variation was thus pursued in different points of the polymerization vessel. The reactor was immersed into a cylindrical bath containing silicone oil.

Several polycaprolactam charges were obtained at reaction mixture temperatures ranging between 195—120°C and reaction vessel temperatures between 130—170°C. Both fusion heat and fusion temperature of the samples obtained at different thermal regimes were determined with a DSC—2 Perkin Elmer calorimeter.

The samples of 5—6 mg were heated at a rate of 0.31°/ min and at a sensitivity of 10 mcal/sec.

The fusion peak areas were determined by plynimetry.

The sample densities were determined in benzene at 20°C by picnometric method with a precision of 0.004 g/cc. [2]

The homogenity of the obtained polycaptolactam samples was twofold non-destructively checked : by a radiographic method using an Eresco-Seifert X-ray generator (150 KV/5 mA) and by an ultrasound method using a Kraut-Kramer USIP—II—type defectoscope.

Results and discussions

The temperature conditions for obtaining different polycaprolactam samples, fusion temperature values, fusion heats, densities, crystallinity as well as structural defects are listed in Table 1.

The crystallinity was calculated from ratio of the sample heat fusion to the fusion heat of a hypotetical polycaprolactam of 100% crystallinity. For the latter, a value of 45 cal/g has been recommended in

Table 1

Polycaprolactam crystallinity obtained at different thermal regimes

Sample	T reaction (°C)	T reaction (°C)	Ø micro-defects (mm)	T fusion (°C)	ΔH fusion (cal/g)	Cristallinity from ΔH_f %	$d^{20°}$ (g/cm³)	Crystallinity from density %	
								(a)	(b)
1	95	130	—	223.9	24.27	53.9	1.1687	83.0	94.9
2	100	135	—	224.6	24.57	54.6	1.1720	65.2	98.2
3	100	140	—	224.8	24.61	54.6	1.1622	58.4	88.0
4	110	150	—	224.2	24.32	54.0	1.1593	56.4	85.0
5	120	155	—	223.3	23.59	52.4	1.1412	43.5	65.5
6	100	160	4	224.0	23.42	52.0	1.1345	38.7	58.3
7	95	165	4—10	223.6	23.45	52.1	1.1297	35.1	52.9
8*	115	165	4—15	222.0	22.87	50.8	1.1312	36.2	54.6
9	95	170	4—10	222.8	22.93	50.9	1.1112	21.26	32.0
10*	115	170	4—15	223.2	22.26	49.4	1.1197	27.7	41.7

a) calculated with respect to the α-crystalline form[13] (d = 1.1737 g/cm³)
b) calculated with respect to the α-paracrystalline form[12] (d = 1.2250 g/cm³) :
*) axial distribution of defects

literature as obtained from heat capacity measurements [9] as well as by extrapolating [10] the fusion heat of different crytslllinity samples to 100% crystallinity.

The following relation was exployed to calculate crystalinity from density data:

$$\% \text{ cristallinity} = \frac{v_p - v_a}{v_c - v_a} \cdot 100 \qquad (1)$$

where v_p is sample specific volume, v_a is specific volume of the amorphous polycaprolactam and v_c is specific volume of the 100% crystalline polycaprolactam [11]. A value of 0.9225 cm^3/g ($d=1.084$ g/cm^3) [12] was used for v_a; for v_c, values of 0.852 cm^3/g in the case of α-paracrystalline form [12] and 0.816 cm^3/g in the case of the α-crystalline [13] form were employed. The fusion heat variation was plotted as a function of crystallinity as calculated from densities and a value of 24.6 cal/g was found by extrapolating for the 100% crystalline polymer obtained under our conditions (fig. 1). When using the same procedure, Wunderlich [8] obtains for a series of fast polymerized polycaprolactams a value of 24.8 cal/g in the case of α-paracrystalline form. The data for samples with an uniform defect distribution over the whole volume and without defects were employed for extrapolation. In doing so a linear dependence was obtained between the fusion enthalpy and the crystallinity determined from densities.

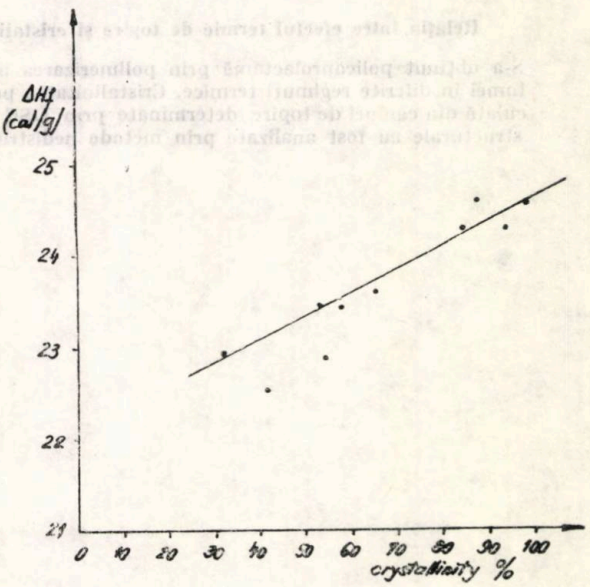


Fig. 1. Heat of fusion as a function of density crystallinity (α-paracrystalline form) for various anionic-polymerized samples of ε-caprolactam.

The cristallinity of the respective samples decreases with the macro-defect magnitude. Alike for other polymers characterized in literature [14,15] there is not a concordance between the fusion temperatures and polymer crystallinity. The polymer of the highest crystallinity can sometimes present the lowest fusion temperature [11].

The present contribution points out a dependence of the morphologic and macroscopic properties of the polycaprolactam on the thermal conditions for polymerization and fast crystallization. It is worth while

noting the fact that small temperature differences between the reaction mixture and reaction bath favour the forming of a bulk with small macroscopic defects or without defects and high crystallinity.

REFERENCES

1. *R. Eppe, E. W. Fischer,* J. Polymer Sci. 34, 721 (1959).
2. *P. H. Geil,* J. Polymer Sci. 44, 449 (1960).
3. *P. H. Geil,* "Polymer Single Crystals", Interscience New-York, 1963.
4. *B. Wunderlich, E. Helmuth, M. Jaffe, F. Liberti, J. M. Rankin,* Kolloid-Z., 204, 125 (1965).
5. *J. Sebenda,* J. Macromol. Sci., A : Chemistry 6, 1145 (1972).
6. *J. Sebenda, Z. Pelzbauer, J. Tomka,* Collection Czechoslov. Chem. Commun, 28, 310 (1963).
7. *J. Sebenda,* Fasserforschung und Textiltechnik 26, 614 (1975).
8. *B. Wunderlich* "Macromolecular Physics" Academic Press New-York London 1973 Cap. 4.
9. *P. Marx, C. W. Smith, M. Dole,* J. Phys. Chem. 59, 1015 (1965).
10. *M. Inoue,* J. Polymer Sci. A 1, 2697 (1963).
11. *F. N. Liberti, B. Wunderlich,* J. Polymer Sci. A2, 6, 833 (1968).
12. *L. G. Roldan, H. S. Kaufman,* J. Polymer Sci., B, 1, 603 (1963).
13. *D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith,* J. Polymer Sci., 17, 159 (1955).
14. *M. Jaffe, B. Wunderlich,* Kolloid-Z, 216, 203 (1967).
15. *F. Hamada, B. Wunderlich, T. Sumida, S. Hayashi, A. Nakajima,* J. Phys. Chem. 72, 178 (1968).

Relaţia între efectul termic de topire şi cristalinitatea policaprolactamei

S-a obţinut policaprolactamă prin polimerizarea anionică rapidă a ε-caprolactamei în diferite regimuri termice. Cristalinitatea polimerului obţinut a fost calculată din călduri de topire determinate prin DSC şi densităţi. Imperfecţiunile structurale au fost analizate prin metode nedistructive.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C.Z.: 666.94

COMPOZIȚII ȘI PARTICULARITĂȚI TEHNOLOGICE ALE FABRICĂRII CIMENTULUI PORTLAND PENTRU SONDE DE MARE ADÎNCIME. INFLUENȚA TEMPERATURILOR ȘI PRESIUNILOR RIDICATE ASUPRA COMPORTĂRII LA ÎNTĂRIRE A CIMENTULUI PORTLAND

PARTEA I-a. CONSIDERAȚII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE

I. TEOREANU, CECILIA HRIȚCU*

În lucrarea de față se face, pornind de la informații de literatură și cercetări proprii anterioare, o amplă prezentare și interpretare a investigațiilor de laborator și industriale realizate în vederea obținerii de cimenturi tip portland pentru sonde de mare adîncime. Se prezintă particularitățile compoziționale și tehnologice ale fabricării unor astfel de cimenturi.

Cimentul portland pentru sonde este supus influenței temperaturilor și presiunilor ridicate pe toată durata operației de cimentare, cum și după punerea sa în operă, astfel că desfășurarea procesului de întărire—concretizat prin îngroșarea pastei de ciment, coeziunea și rezistența mecanică a pietrei de ciment—este condiționată de mărimea și interacțiunea acestor doi parametri (1). In consecință, pentru alegerea rațională a cimentului, de compoziție și parametri dispersionali corespunzători, sînt indispensabile informații exacte asupra temperaturii și presiunii din sondă.

Calcule recente (2) au arătat că temperaturile cele mai mari ale pastei de ciment în circulație se găsesc într-o secțiune, plasată deasupra talpei sondei. Mărimea temperaturii și plasarea exactă a zonei în care aceasta este maximă depind de caracteristicile și condițiile de funcționare ale sondei: adîncimea, proprietățile noroiului, viteza de circulație, dimensiunile găurii de sondă și a coloanei metalice, starea termică a rocilor străbătute de sondă.

Influența temperaturilor și presiunilor ridicate asupra comportării la întărire a cimentului Portland

Procesul de întărire a cimentului portland presupune următoarele etape esențiale ale desfășurării sale: hidratarea — hidroliza constituenților minerali ai clincherului de ciment (C_3S, $\beta-C_2S$, C_3A, C_4AF sau

Manuscris primit la data de 27 mai 1981

* Prof. dr. ing. Catedra Chimia și tehnologia silicaților; Dr. ing.

soluţie solidă $C_2F + C_4AF$) *), formarea noilor faze hidratate şi structurarea acestora cu dezvoltarea unei texturi spaţiale rezistente a pietrei de ciment.

Influenţa temperaturii şi presiunii se manifestă sub aspect fizico-chimic în toate etapele procesului de întărire a cimentului, modificînd stabilitatea cimentului în raport cu apa şi deci viteza de creştere a concentraţiei şi de suprasaturare a fazei lichide (în CaO, SiO_2, Al_2O_3, etc .), caracterul procesului în fază solidă, procesul de nucleaţie şi de creştere a cristalelor, etc. Toate aceste efecte se concretizează prin modificări aduse echilibrelor fazale, cineticii şi intensităţii transformărilor fazale, morfologiei noilor faze, precum şi structurii pietrei de ciment.

Principalul efect al creşterii temperaturii şi presiunii asupra hidratării — hidrolizei cimentului este accelerarea acestor reacţii. Gradul de hidratare al mineralelor din clincher creşte în măsură importantă cu temperatura (3). Unii autori (4) au găsit că la temperaturi de 100—105°C aluminatul tricalcic a reacţionat practic complet într-o zi, iar silicatul tricalcic a reacţionat complet pînă la 3 zile. Tot astfel, în lucrarea (5), se relatează că la temperatura de 100°C, etringitul a fost detectat numai în cantitate mică după 30 minute, iar soluţia solidă $C_4AH_{13} - C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ a dispărut după 4 ore, în timp ce la temperatura camerei, cu acelaşi ciment, cantitatea maximă de etringit s-a obţinut în 18 ore, iar cea a soluţiei solide menţionată în 7—28 zile. Prezenţa silicei pare să accelereze hidratarea C_3S şi $\beta - C_2S$, la temperaturi ridicate şi sînt unele dovezi că ar întîrzia hidratarea C_3A (6,7).

O imagine relativ detaliată a modificării vitezelor de hidratare a constituenţilor minerali din clincherul de ciment, datorată creşterii presiunii (între 50 şi 300 daN cm²), în prima etapă a hidratării (pînă la 6 ore) şi la temperatura de 120°C, este prezentată în lucrarea (8). Autorii au aplicat metoda colorimetrică în cercetarea pastelor de ciment, preparate cu raportul apă/ciment Φ 0,3; 0,5 şi 0,6 şi păstrate în autoclavă

Tabelul 1

Raport apă/ciment	Presiunea, [daN/cm²]	Începutul degajării de căldură, [minute]	Diferenţa maximă de temperatură între proba cercetată şi martor (inert), [°C]	Timpul de realizare a diferenţei maxime de temperatură, [minute]
0,3	50	45	2,80	160
	100	41	4,75	140
	300	35	4,85	115
0,5	50	35	3,50	125
	100	25	3,10	145
	300	25	3,85	95
0,6	50	30	3,35	140
	100	30	3,10	140
	300	17	4,85	95

*) S-au folosit notaţiile obişnuite: C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3, H = H_2O, $\bar{S}$ = SO_3.

la temperatura de 100°C şi la presiunea de ~50, 100 şi 300 daN cm². Cimentul examinat a fost un ciment pentru sonde „fierbinţi" (GOST 1581—63) cu următoarea compoziţie: C_3S=56%, C_2S = 21%, C_3A =5% şi C_4AF = 16%; M_{Si} = 2,15; M_{Al} = 0,97; S_K = 0,89.

Rezultatele cercetării sînt prezentate în tabelul 1 şi în fig. 1.

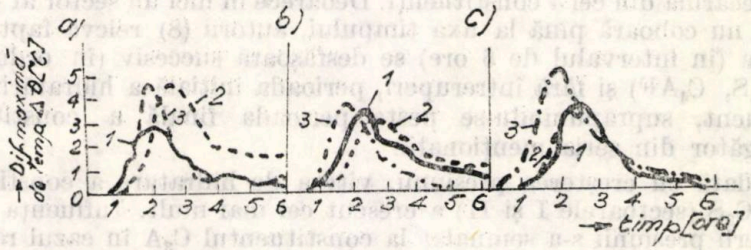


Fig. 1. Evoluţia în timp a efectului termic determinat de căldura degajată la hidratarea cimentului de sonde, în condiţii de presiuni ridicate şi rapoarte apă/ ciment diferite.
1 — 50 daN/cm²; 2 — 100 daN/cm²; 3 — 300 daN/cm².
a) a/c — 0,3; b — a/c = 0,5; c) a/c = 0,6

Se constată că, în general, odată cu creşterea presiunii în limitele studiate (50—300 daN cm) s-a scurtat timpul de începere a degajării de căldură (de începere a hidratării cimentului) şi s-a mărit cantitatea de temperatură degajată, indiferent de mărimea raportului apă/ ciment (0,3—0,6).

La presiune constantă (~50, 100, 300 daN/cm²), timpul de începere a degajării de căldură s-a redus odată cu creşterea raportului apă/ ciment (0,3 — 0,6).

Prelucrînd rezultatele cercetării de mai sus (tabelul 1 şi fig. 1), autorii /8/ au trasat curbele din fig. 2, care ilustrează modificările vitezei

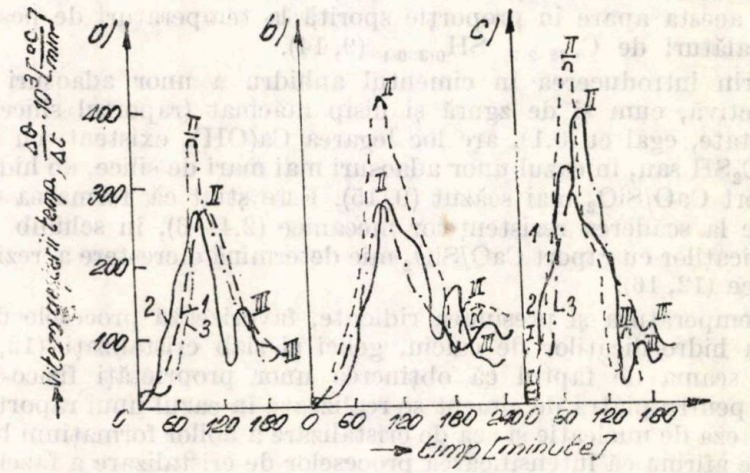


Fig. 2. Variaţia vitezei de creştere a temperaturii determinată de căldura de hidratare a cimentului de sonde, în condiţii de presiuni ridicate şi rapoarte apă/ ciment diferite.
1 — 50 daN/cm²; 2 — 100 daN/cm²; 3 — 300 daN/cm².
a) a/c = 0,3; b) a/c = 0,5; c) a/c = 0,6
Sector I — C_3A; Sector II — C_2S; Sector III — C_2S; Sector IV — C_4AF

de hidratare a cimentului, datorate creşterii presiunii (50—300 daN/cm^2), în condiţii de preparare a pastei corespunzător rapoartelor apă/ciment, experimentate (0,3 ; 0,5 ; 0,6). Viteza de hidratare a cimentului apare defalcată pe constituenţii minerali — C_3A, C_3S, C_2S, C_4AF (sectoarele I—IV, marcate prin efectele exotermice cunoscute, corespunzătoare fiecăruia din cei 4 constituenţi. Deoarece în nici un sector al curbelor, acestea nu coboară pînă la axa timpului, autorii (8) relevă faptul că hidratarea (în intervalul de 6 ore) se desfăşoară succesiv (în ordinea C_3A, C_3S, C_2S, C_4AF) şi fără întreruperi, perioada iniţială a hidratării fiecărui constituent, suprapunîndu-se peste perioada finală a constituentului premergător din seria menţionată.

Odată cu creşterea presiunii, viteza de hidratare a constituenţilor C_3A şi C_3S (sectoarele I şi II) a crescut cel mai mult. Influenţa maximă a creşterii presiunii s-a semnalat la constituentul C_3A în cazul raportului apă/ciment = 0,6.

Timpul în care s-a realizat viteza maximă de hidratare a constituenţilor C_3A şi C_3S în intervalul de presiune studiat (50—300 daN/cm^2), nu a depins de raportul apă/ciment (0,3—0,6).

De asemenea, modificări sensibile ale comportării cimentului portland în procesul de întărire au loc la întărirea hidrotermală în condiţii de temperaturi şi presiuni ridicate. În aceste condiţii, au loc, în primul rînd, importante schimbări în compoziţia de fază a sistemului întărit. Iniţial, la temperaturi ridicate ca şi la temperatura obişnuită, se formează gel hidrosilicatic şi $Ca(OH)_2$ (9,10). În general, se menţionează (1, 4, 11, 12) că, bazicitatea hidrosilicaţilor creşte la hidratarea, în condiţii de temperaturi ridicate ; în lucrarea (13), însă, se subliniază că aceasta scade. La 130°C are loc transformarea treptată a gelului de hidrosilicat în produsul α—C_2SH. La 160—170°C, prin hidratarea cimentului portland sau a silicatului tricalcic, se formează şi silicat tricalcic hidratat $Ca_2Si_2O_7(OH)_6$; acesta apare în proporţie sporită la temperaturi de peste 200—250°C, alături de $C_{1,75-2,75}\ SH_{0,3-0,4}$ (9, 14).

Prin introducerea în cimentul anhidru a unor adaosuri mici de silice activă, cum şi de zgură şi nisip măcinat (raportul silice/ciment, în greutate, egal cu 0,1), are loc legarea $Ca(OH)_2$ existent, cu formarea de α—C_2SH sau, în cazul unor adaosuri mai mari de silice, de hidrosilicaţi cu raport CaO/SiO_2 mai scăzut (9, 15). Este ştiut că formarea α—C_2SH conduce la scăderea rezistenţelor mecanice (2,4—6), în schimb prezenţa hidrosilicaţilor cu raport CaO/SiO_2 mic determină o creştere a rezistenţelor mecanice (12, 16).

Temperatura şi presiunea ridicate, favorizează procesele de cristalizare a hidrosilicaţilor de calciu, gelici şi slab cristalizaţi (12, 17—20). Ţinînd seama de faptul că obţinerea unor proprietăţi fizico-mecanice optime pentru piatra de ciment se realizează în cazul unui raport adecvat între viteza de nucleaţie şi cea de cristalizare a noilor formaţiuni hidratate, se poate afirma că intensificarea proceselor de cristalizare a fazelor hidratate poate prezenta o influenţă pozitivă atîta timp cît nu este depăşită o anumită valoare a cristalinităţii sistemului. Prin adaosurile de silice sau zgură fin măcinate, acest proces poate fi dirijat, în funcţie de temperatura şi presiunea de lucru a sistemului ciment-apă.

Cît priveşte hidratarea fazelor cu Al şi Fe din clincherul de ciment, s-a conchis că, în intervalul de temperaturi 25—80°C, indiferent de proporţia de ghips, etringitul este primul produs care se formează, acesta fiind apoi înlocuit de produsul monosulfatat (5, 18, 21, 22) şi de soluţia solidă $C_4(A, F)H_{13}—C_3$ (A, F). $CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (5, 18). Raportul hidroaluminat trisulfatic/ hidroaluminat monosulfatic scade cu creşterea temperaturii. Ridicarea temperaturii de tratament hidrotermal se pare, însă, că nu modifică, esenţial, procesul din punct de vedere al formării hidroxidului de fier (24).

Descompunerea hidroaluminatului trisulfatic sau a hidroaluminatferitului trisulfatic şi formarea hidroaluminatului sau respectiv a hidroaluminatferitului monosulfatic are consecinţe negative asupra rezistenţei cimentului întărit (25—31).

Unii autori (4, 5, 12, 18, 21) au găsit că şi produsul monosulfatic sau soluţia solidă, care se formează la temperaturi mai ridicate, se descompun în continuare, ionii Al^{3+}, Fe^{3+} şi SO_4^{2-} trecînd în gelul de hidrosilicaţi. Ionii Al^{3+} pot substitui parţial ionii Si^{4+} din hidrosilicaţi, aceştia din urmă devenind mai stabili la temperaturi ridicate (32).

Adăugarea de silice (de ex. nisip cuarţos fin măcinat) în ciment favorizează, de asemenea, formarea de hidrogranaţi, pe măsură ce creşte timpul de întărire (4,6).

Influenţa tratamentului hidrotermal, în particular a temperaturilor ridicate, se manifestă prin creşterea importantă a dimensiunii cristalelor din noile faze hidratate (9). De altfel, măsurători ale suprafeţei specifice (BET) a produşilor de hidratare au arătat că, la termene mari de hidratare, mărimea suprafeţei specifice descreşte cu creşterea temperaturii, cu consecinţe nefavorabile asupra proprietăţilor tehnice ale cimentului întărit. Cercetări efectuate (3) au arătat că, de exemplu, un ciment întărit în pastă cu raportul a/c = 0,3, la 20°C, are, la 28 zile, rezistenţa la compresiune de 900 daN/cm² şi suprafaţa neoformaţiilor hidratate de $1,86 \cdot 10^4$ cm²/g; prin aburire la 90°C, rezistenţa la compresiune a cimentului a scăzut la 630 daN/cm², iar suprafaţa specifică a neoformaţiunilor — la $1,33 \cdot 10^4$ cm²/g; prin autoclavizare la 7 at (174°C), suprafaţa specifică a neoformaţiunilor de hidratare s-a micşorat la $0,9 \cdot 10^4$ cm²/g.

În ce priveşte influenţa temperaturii asupra gradului de ordonare a hidroformaţiilor, nu s-a format încă o opinie unanimă. În timp ce, în general, se avansează ipoteza că defectele de ordonare ale hidroformaţiilor se înmulţesc odată cu creşterea temperaturii, într-o lucrare (13) se afirmă că prin creşterea temperaturii de la 40 la 95°C (13) afirmă că prin creşterea temperaturii de la 40 la 95°C, gradul de ordonare creşte prin aceea că gelul de hidrosilicat de calciu trece, prin gelul de tobermorit şi tobermorit slab cristalizat, în tobermorit bine cristalizat.

Structura pastei de ciment în curs de întărire este evident determinată de temperatura mediului (33), datorită influenţei acesteia asupra gradului de dispersie a neoformaţiilor hidratate (34). Astfel proporţia compuşilor gelici în produşii de hidratare creşte, iar dimensiunea cristalelor noilor formaţiuni hidratate, de regulă, creşte; totodată, se accentuează

eterogenitatea structurală a cimentului întărit (20, 35). Dacă aceste efecte depăşesc anumite limite, rezistenţa mecanică a pietrei de ciment este diminuată.

Coeziunea şi rezistenţa pietrei de ciment sînt, de asemenea, dependente de temperatura de întărire (9). În lucrarea (35) se expun sintetic, în acest context, factorii influenţaţi de temperatură şi anume:

— forţele interatomice, în interiorul produşilor individuali care rezultă în timpul hidratării

— forţele atomice interfaciale care leagă împreună particulele individuale hidratate şi nehidratate

— dimensiunea şi morfologia particulelor hidratate, precum şi concreşterea şi aglomerarea lor

— distribuţia structurală, respectiv aranjamentul geometric şi distribuţia densităţii sale.

Consideraţiile prezentate evidenţiază necesitatea unei bune corelări a compoziţiei mineralogice a cimentului de sondă cu condiţiile de zăcămînt şi, în primul rînd, cu condiţiile de temperatură şi presiune.

Accelerarea reacţiilor de hidratare, datorită creşterii temperaturii şi presiunii, practic, se concretizează, în primul rînd, prin îngroşarea mai rapidă a pastei de ciment. Exemplele care urmează sînt menite să ilustreze această influenţă.

Timpul de îngroşare al unui ciment de sonde, testat în condiţii de 52°C şi 365 at, a fost de 4 ore şi 54 minute, iar în condiţii de 62°C şi 526 at, de numai 2 ore şi 57 minute. Prin urmare la o creştere a temperaturii de aproximativ 10°C, concomitent cu o creştere a presiunii de 160 at, timpul de îngroşare s-a micşorat cu aproximativ 2 ore (2).

Timpul de îngroşare al unui alt ciment de sonde, destinat unor adîncimi mai mari, testat în condiţii de temperatură şi presiune de 87°C şi 940 at, a fost de 3 ore şi 2 minute, în timp ce la 120°C şi 1135 at, a fost de 1 oră şi 34 minute. În acest exemplu, la creşterea concomitentă a temperaturii cu 33°C şi respectiv a presiunii cu 195 at, timpul de îngroşare a fost redus cu 1 oră şi 28 minute (2).

Cimentul de sonde (STAS 1544—74) produs la fabrica de ciment Fieni a avut timpul de îngroşare de 403 minute, în condiţiile determinării la 27°C şi 70 at şi numai de 130 minute în condiţiile determinării la 45°C şi 267 at. Prin urmare creşterea temperaturii cu 18°C şi a presiunii cu 197 at a avut ca efect scurtarea timpului de îngroşare cu 273 minute (38).

Timpul de îngroşare al cimentului G (STAS 9253—73) produs la fabrica de ciment — Cernavodă a fost de 140 minute în condiţiile testării la 52°C şi 365 at şi numai de 50 minute în condiţiile testării la 120°C şi 1135 at (38).

Influenţele separate ale temperaturii şi presiunii asupra timpului de îngroşare a cimentului de sonde (STAS 1544—74) se pot observa din graficele înscrise în fig. 3 şi 4 (38).

Din datele cuprinse în tabelul 2 se poate vedea în ce măsură este influenţată rezistenţa mecanică a pietrei de ciment de creşterea temperaturii şi presiunii, pornind de la un ciment portland de compoziţie normală.

Se constată că influenţa presiunii (50—700 at) asupra rezistenţelor mecanice, în intervalul de la 12 ore la 14 zile este mică şi pozitivă la

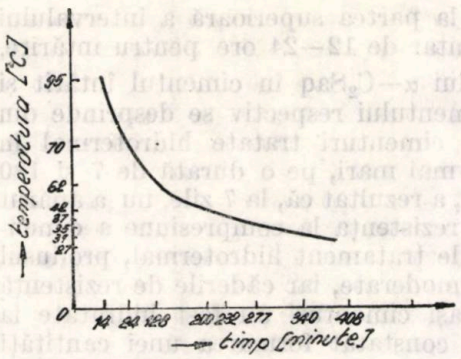


Fig. 3. Influența temperaturii asupra timpului de îngroșare a cimentului de sonde (STAS 1544—74), .a p = 1 at

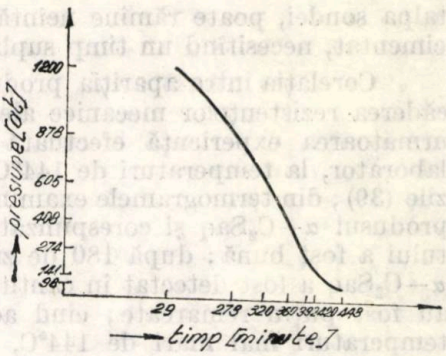


Fig. 4. Influența presiunii asupra timpului de îngroșare a cimentului de sonde (STAS 1544—74), la θ = 21°C

Tabelul 2

Temperatura, [°C]	Presiunea, [daN/cm²]	Rezistența la încovoiere [daN/cm²], la diferite perioade de timp [ore]:					
		12	24	48	96	168	336
22	50	—	8	27	34	39	43
22	700		13	32	39	—	46
75	50	40	62	63	64	64	—
75	700	42	64	64	64	63	—
110	50	39	43	44	—	45	—
110	700	37	44	43	44	43	
140	50	20	20	19	16	17	16
140	700	19	20	16	16	—	—
200	50	11	10	—	—	—	11
200	700	9	10	—	—	—	8

temperaturi mici (22°C) și nesemnificativă la temperaturi ridicate (75°C și peste). Influența temperaturii în intervalul 22°—200°C este mai evidentă, ea fiind pozitivă pînă la temperaturi în jur de 75°C și negativă la temperaturi mai mari de 75°C (ajungînd chiar dezastruoasă la peste 110°C).

Unii autori (39) au afirmat că, cimenturile din clasa E—API (40), întîrziate, pierd 50% din rezistențele mecanice de la 24 ore, cînd sînt păstrate o perioadă mai îndelungată la temperaturi în jur de 180°C. Probe de laborator au arătat că pierderea maximă de rezistență are loc în primele 7—28 zile, în funcție de temperatură.

După alți autori (39), influența temperaturii asupra rezistențelor mecanice ale cimentului devine importantă în etapa inițială a întăririi, atunci cînd diferența de te mperatură, între cele două extreme ale coloanei cimentate, este de 40—60°C. În această situație, un ciment preparat ca să se întărească în 24 ore, în condițiile de temperatură și presiune de la

talpa sondei, poate rămîne neîntărit la partea superioară a intervalului cimentat, necesitînd un timp suplimentar de 12—24 ore pentru întărire.

Corelaţia între apariţia produsului $\alpha-C_2Saq$ în cimentul întărit şi căderea rezistenţelor mecanice ale cimentului respectiv se desprinde din următoarea experienţă efectuată cu cimenturi tratate hidrotermal în laborator, la temperaturi de 144°C şi mai mari, pe o durată de 7 şi 180 zile (39); din termogramele examinate, a rezultat că, la 7 zile, nu a apărut produsul $\alpha-C_2Saq$ şi corespunzător, rezistenţa la compresiune a cimentului a fost bună; după 180 de zile de tratament hidrotermal, produsul $\alpha-C_2Saq$ a fost detectat în cantităţi moderate, iar căderile de rezistenţă au fost puţin remarcate; cînd aceleaşi cimenturi au fost hidratate la temperaturi mai mari de 144°C, s-a constatat formarea unei cantităţi apreciabile din produsul $\alpha-C_2Saq$ şi, uneori, formarea de hidroxid de calciu, acesta din urmă în proporţii foarte mici însă; în aceste condiţii s-a constatat o descreştere apreciabilă a rezistenţelor mecanice, paralelă cu formarea produsului $\alpha-C_2Saq$.

Stabilizarea rezistenţelor mecanice ale cimentului, în condiţii de hidratare—întărire la temperaturi peste 120—130°C se face, în general, prin adăugarea la ciment, de nisip cuarţos fin măcinat. Influenţa acestuia este diferită în funcţie de proporţia adăugată şi temperatura de tratament (9, 23, 39, 40).

Consideraţiile sintetice prezentate mai sus demonstrează, la nivelul cunoştinţelor actuale, limitele utilizării cimentului portland la cimentarea sondelor de mare adîncime, în condiţii de temperaturi şi presiuni ridicate. În acelaşi timp, ele au constituit un punct de plecare pentru studiile şi cercetările întreprinse de autori în vederea găsirii mijloacelor de îmbunătăţire a performanţelor acestuia, prin corelarea parametrilor săi compoziţionali şi dispersionali cu condiţiile de utilizare, cum şi a stabilirii de noi căi de soluţionare a problemei cimentării sondelor de mare adîncime.

Caracteristici tehnice ale cimenturilor pentru sonde de mare adîncime (peste 3000 m). Compoziţii uzuale

Caracteristicile principale cerute acestui tip de ciment deduse din condiţiile de adîncime (temperaturi şi presiuni ridicate), corelate cu tehnologiile şi instalaţiile folosite în prezent la cimentarea sondelor de adîncimi mari (3000—5000 m), sînt:

— timpul de îngroşare de minim 190 minute, în condiţiile determinării acestuia cu consistometrul de temperaturi şi presiuni ridicate /1/, pe pastă preparată cu raportul apă/ ciment = 0,40, menţinută în agitare prin rotirea celulei cu 150 rotaţii pe minut şi supusă creşterii temperaturii şi presiunii de la valorile normale pînă la 120°C şi respectiv 1135 at, în timp de 60 minute

— timpul de îngroşare de minim 100 minute, în condiţii de testare ca mai sus, cu deosebirea că pasta este supusă creşterii temperaturii şi presiunii de la valorile normale pînă la 62°C şi respectiv 516 at, în 36 minute (timp de îngroşare este considerat timpul scurs din momentul aplicării creşterii de temperatură şi presiune asupra pastei de ciment pînă la îngro-

şarea acesteia la consistenţa de 100 u.c.c. 1 u.c.c. = unitate convenţională de consistenţă corespunzătoare la aproximativ 1 poise (41).

— rezistenţele mecanice la compresiune de minim 35 daN/cm² după 8 ore şi 70 daN/cm² după 24 ore, determinarea efectuîndu-se pe corpuri de probă supuse la acţiunea temperaturii şi presiunii, astfel ca în 4 ore să fie atinse condiţiile de regim (160°C şi 210 at).

Deoarece cimentul portland este un produs tradiţional în tehnologia de cimentare a sondelor, primele reţete cercetate şi folosite la cimentarea sondelor de adîncimi mari au fost pe bază de ciment portland cu întîrzietori de priză şi cu sau fără alte adaosuri de îmbunătăţire a celorlalte caracteristici tehnice (rezistenţe mecanice, densitatea pastei de ciment, rezistenţa la acţiunea agresivă a apelor de zăcămînt, etc.).

Cei mai mulţi dintre *întîrzietorii de priză* sînt de natură organică. Se cunoaşte însă că reglarea prizei cu întîrzietori organici la temperaturi mai mari de 180—200°C devine dificilă, iar la temperaturi peste 250°C este ineficientă. De asemenea, utilizarea întîrzietorilor de priză ridică o serie de probleme dintre care cea de bază ar fi alegerea unui întîrzietor compatibil cu compoziţia cimentului şi eficient în condiţiile de temperaturi şi presiuni ridicate care se întîlnesc la adîncimi mari. În plus, se impune o bună precizie la determinarea dozajului întîrzietorului; să fie suficient pentru a contracara influenţa de accelerare a procesului de îngroşare şi de micşorare a timpului de priză, provocate de temperatură, să nu fie în exces pentru a nu face ca cimentul să nu se mai întărească. Pe lîngă aceasta, majoritatea adaosurilor care se introduc, în prealabil, în ciment în scopul îmbunătăţirii celorlalte caracteristici ale acestuia, necesită consum suplimentar de apă de amestecare, ceea ce are un efect de diluare a întîrzietorului şi, în consecinţă, se impun lucrări de stabilire a raportului optim între adaosurile şi aditivii deja existenţi în ciment şi întîrzietorul folosit.

Din cauza acestor complicaţii care survin la folosirea întîrzietorilor, apar preferabile cimenturile care ar putea fi folosite fără întîrzietori, cel puţin în intervalul 3000—5000 m. În acest sens au fost şi sînt întreprinse eforturi importante de cercetare atît pe plan mondial cît şi în ţara noastră.

BIBLIOGRAFIE

1. *Hriscu, C., Teoreanu, I.*, Materiale de construcţii *1* (2), 86—89 (1971).
2. *Shell, F., Tragesser, A.*, Oil and Gas Journal, nr. 7, 73—76 (1972).
3. *Teoreanu, I., ş.a.*, „Bazele fizico-chimice ale întăririi lianţilor anorganici". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti (1972).
4. *Taylor, H. F. W.*, "The chemistry of cements", vol. I. Londra (1964).
5. *Kalousek, G. L.*, "The reaction of cement hydration". Proceed. of the third Intern. Symp. Chem. Cement. Londra (1952).
6. *Aitken, A., Taylor, H. F. W.*, "Chemistry of cement". Proceed. of the fourth Intern. Symp. Chem. Cement. Washington 1960, p. 285 (1962).
7. *Titeiu, O., Hriscu, C., ş.a.*, Rapoarte ICPMC (1956—1960).
8. *Bulatov, A. J., Sidorenko, L.*, Tement *69* (10), 10—11 (1970).
9. *Teoreanu, I.*, „Bazele tehnologiei lianţilor". Bucureşti. Ed. Tehnică (1975).
10. *Ciocchino, G., Collepardi, M., Turriziani, R.*, J. Amer. Ceram. Soc. *58* (5—6) 185 (1975).
11. *Funk, H.*, Z. anorg. Allgem. Chem. 276—293 (1957).
12. *Butt, Iu. M., Raşkovici, L. N.*, "Tverderne viajuşcih pri provişenih temperaturah". Moskva (1965).
13. *Schmidt, H. J.*, Zement-Kalk-Gips, *28* (5), 202 (1975).
14. *Knatbaev, K. K.*, "Characteristics of phase components of hydrotermaly hardened cement". (1974).

15. *Kalousek, G. L., Prebus, A. F.*, J. Amer. Ceram. Soc. *41*, 125 (1958).
16. *Patchen, F. D.*, "Reactions and Properties of silica Portland Cement. Mixtures cured at elevated temperatures". AGIP Direzione Miner. Cementi per pozzi profondi (5000—7000 m) (1965).
17. *Butt, Iu, M., Raşkovici, L. N.*, Tement, *55* (2), 21 (1956).
18. *Butt, Iu. M., Raşkovici, L. N.*, Dokl. Akad. Nauk SSSR *107*, 571 (1956).
19. *Butt, Iu. M., ş.a.*, Izv. Viş. Ucehn. Zaved. Him. i Him. Tehnolog. nr. 3, 130 (1958).
20. *Gruderno, A.*, "Electron microscopy of pastes", din "The chemistry of cements" — H. F. W. Taylor, Londra (1964), cap.9, p. 387.
21. *Regourd, M.*, Rev. Mater. Constr. nr. 643, 123—128 (1969).
22. *Carlos, E. T.*, J. Research of the N.B.S. 68 A (1964).
23. *Daniushevsky, V. S., Rataiciac, T. J.*, "Extended hardening of cement structure in hydrotermal conditions". Proceed. VI Intern. Congress Chem. Cement. Moscova (1974).
24. *Teoreanu, I., Moldovan, V.* — Rev. Mater. Constr. *7* (3), 120—131 (1977).
25. *Moldovan, V., Butucescu, N.*, Mater. de Constr. *6* (2), 65—68 (1976).
26. *Ramachandran, V., Feldman, R. F.*, "Hydration characteristics of monocalcium aluminate at a low water/ solid ratio. Significance of low water/ solid ratio and temperature on the physico-mechanical characteristics of hydrates of tricalcium aluminate". Nat. Coun. Canada Division Build. Res. Ottawa April. (1973)
27. *Steopoe, A.*, „La durabilité du béton". Paris. Eyrolles (1970).
28. *Coble, R., Kingery, W.*, J. Amer. Ceram. Soc. *39*, 377 (1958).
29. *Edelman, L. J., ş.a.*, Koloidnii Jurnal, *23*, nr. 2, (1961).
30. *Venuat, M.*—"Effect of elevated temperatures and pressures on the hydration and hardening of cement". Proceed. VI-th. Intern. Congress Chem. Cement. Moscova (1974)
31. *Altner,.,Reichel, W.*, "Betonschnellhartung" — Leipzig (1972).
32. *Kalousek, G. L.*, J. Am. Ceram. Soc. *40*, 74—80 (1957).
33. *Lack, V., Bureš, J.*, "The composition and microstructure of cement pastes hydrates at elevated temperatures". Proceed. VI Intern. Congress Chem. Cement. Moscova (1974).
34. *Butt, Iu. M. ş.a.*, „Păstrarea betonului la temperaturi ridicate şi presiune atmosferică". Proceed V-th. Intern. Symp. Chem. Cement, vol. 3, Tokio (1968).
35. *Idron, G. M.*, „Hidratarea pastei de ciment la temperaturi ridicate şi la presiunea atmosferică". Proceed. V-th. Intern. Symp. Chem. Cement. vol. 3 — Tokio (1968).
36. *Skomoroski, E.*, "The study of the cement paste structure cured under high temperature". Proceed. VI-th. Intern. Congress Chem. Cement. Moscova (1974).
37. *Kühl, H.*, "Zement Chemie". Berlin (1952).
38. *Agachi, I.*, Lucrare de diplomă. Institutul Politehnic Bucureşti, 1974.
39. *Ostroot, G. W., Walker, W. A.*, Journal Petrol. Technol. nr. 3 277—284 (1961).
40. *Cain, J. E. ş.a.*, Journal of Petrol. Technol. nr. 4, 431—436 (1966).
41. American Petroleum Institute — API Spec. 10 A (Specification for oilwell cements and cement additives) şi API. RP IOB (Recomanded Practice), 1971—1977.

Compositions and Technological Characteristics of the Portland Cement Manufacturing for Deep Well Drilling Plant.
The Influence of High Temperatures and Pressures on the Portland Cement Hardening Behaviour

In this paper, starting from the technical information of the art and the proper previous researches the authors make an ample presentation and interpretation of the laboratory and industrial investigations carried out in view of obtaining Portland cement for deep-well drilling plant.

The compositions and technological characteristics of such cement manufacturing are also presented.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z. 541.135.3
669.587
621.357

ACTIVATOR PENTRU DIZOLVAREA DEPUNERILOR METALICE

CORNELIA BEJAN, RODICA CĂTUNEANU, LIGIA STOICA, ILEANA NICULESCU *

Sînt prezentate cercetările efectuate în vederea sintetizării unui activator necesar accelerării vitezei de dizolvare în acid azotic a depunerilor metalice de pe suporturile de ebonită utilizate la susținerea cuzineților în băile de galvanizare. Se prezintă avantajele folosirii acestui activator față de activatorul de import Clepo 105 S utilizat anterior.

În procesul de obținere a cuzineților (dispozitive metalice semicilindrice care constituie calea de rulare a bilelor de rulmenți ce transmit mișcarea diferitelor angrenaje ale unui motor), un rol important îl are operația de depunere electrolitică a stratului antifricțional, constituit din aliajul ternar de Cu-Pb-Sn.

În scopul realizării unor depuneri aderente și uniforme din acest aliaj ternar, suprafața interioară a cuzinetului confecționat din tablă de fier placată cu aluminiu, trebuie minuțios pregătită [1—3] prin operații preliminare de degresare, decapare, spălare, activare chimică și electrochimică. Aceste operații sînt automatizate efectuîndu-se concomitent unui mare număr de cuzineți încărcați în dispozitive speciale de susținere confecționate dintr-un material izolant, ebonita, avînd forma unor cutii paralelipipedice deschise în părțile laterale pentru a permite soluției din baie să vină permanent în contact cu cuzineții.

Stivele de cuzineți dispuse ordonat în aceste dispozitive de susținere denumite în întreprinderi „capace" sînt puse în legătură cu catodul băii de electroliză prin intermediul unor bare metalice (fig. 1). O bandă rulantă deplasează automat „capacele" cu cuzineții de la o baie la alta, conform schemei prezentate în fig. 2.

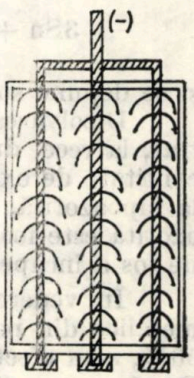


Fig. 1. Schema dispunerii cuzineților în dispozitivele de susținere.

Pe măsură ce operațiile de pregătire și de galvanizare sînt efectuate mai multor șarje de cuzineți, pereții interiori ai „capacelor" se încarcă cu depuneri

Manuscris primit la data de 8 aprilie 1981
* Prof. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Conf. dr. ing., Catedra Chimie anorganică

metalice (Zn, Cu, Pb, Sn etc.) crescîndu-le în acest fel conductibilitatea electrică. Acest fenomen are repercursiuni negative asupra depunerii de aliaj ternar pe suprafaţa interioară a cuzineţilor încărcaţi în aceste dispozitive de susţinere contaminate.

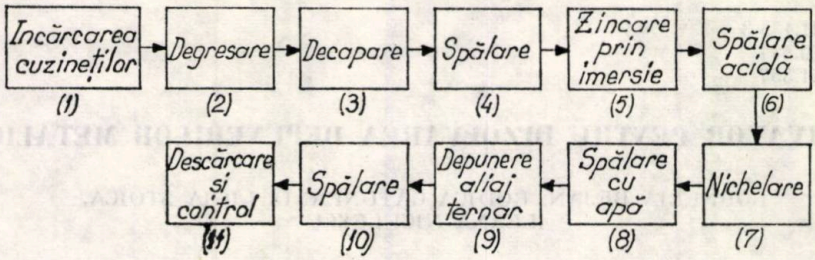


Fig. 2. Schema succesiunii operaţiilor la galvanizarea cuzineţilor.

De aceea, în momentul în care controlul de calitate efectuat cuzineţilor, semnalează depuneri neuniforme de aliaj ternar, „capacele" contaminate sînt trimise la operaţia de curăţire.

Curăţirea capacelor de depunerile metalice din porii ebonitei, se efectuează, de regulă, prin dizolvarea metalelor depuse în acid azotic de concentraţie 50%, care dizolvă Zn, Pb, şi Cu prin reacţii redox de tipul:

$$3M + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

în care M = Zn, Pb, Cu

Staniul este de asemenea oxidat de acidul azotic la acid metastanic.

$$3Sn + 4HNO_3 + (x-2)H_2O \rightarrow 3SnO_2 \cdot X\,H_2O + 4NO$$

şi se depune sub forma unui nămol la fundul băii de curăţire.

Dizolvarea depunerilor metalice de pe capace în acid azotic concentrat, la rece, durează în medie 3—4 ore, timp în care se degajă o mare cantitate de oxid de azot, NO, care în contact cu atmosfera se oxidează la hipoazotită, NO_2. Operaţia necesită o bună ventilaţie, deoarece hipoazotita este foarte toxică şi fiind mai densă ca aerul, se scurge în partea de jos a încăperii în care se află baia de curăţire a capacelor.

În vederea reducerii duratei operaţiei de dizolvare a depunerilor metalice din porii capacelor de ebonită în acidul azotic de concentraţie 50%, s-au efectuat cercetări în scopul găsirii unei substanţe activatoare. După cum se ştie (4) viteza unei reacţii redox este influenţată de temperatură, raportul concentraţiilor oxidantului şi reducătorului, variaţia pH-ului, şi de adaosul de catalizatori. Cum pH-ul băii de dizolvare acide nu putea fi variat, iar creşterea temperaturii ar fi mărit şi mai mult degajarea hipoazotitei, rămînea de aplicat doar adăugarea unui catalizator în baia de dizolvare a depunerilor metalice de pe capace. Catalizatorii folosiţi în reacţiile redox sînt de asemenea sisteme ionice redox care prin

Tabelul 1

Potențialele redox ale catalizatorilor folosiți

Sisteme redox ionice	Potențiale redox normale volți
Cu^{2+}/Cu^{+}	0,167
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,780
Sn^{4+}/Sn^{2+}	0,152

intervenția lor în reacția chimică reduc energia de activare și deci duc la o mărire a vitezei de reacție.

S-au experimentat următoarele sisteme ionice redox (tabel 1.) care conform valorilor pozitive ale potențialelor redox normale ar putea fi ele însele oxidanți pentru metalele depuse în porii ebonitei.

Introducerea în baia de curățire a „capacelor" a unor asemenea activatori sub forma combinației reduse a sistemelor ionice redox menționate mai sus, a condus la o reducere apreciabilă a duratei dizolvării depunerilor metalice după cum se vede din tabelul 2.

Tabelul 2

Durata dizolvării depunerilor metalice de pe capace în baia de HNO_3 50% în absența și în prezența catalizatorilor

Operația	Durata minute
Dizolvarea în HNO_3 50% fără catalizator	228
Dizolvarea în HNO_3 50% în prezență de combinații feroase	108
Dizolvarea în HNO_3 50% în prezență de combinații stanoase	78
Dizolvarea în HNO_3 50% în prezență de combinații cuproase	54

Luînd drept termen de comparație, durata dizolvării depunerilor metalice în HNO_3 în lipsa catalizatorilor, T, dizolvarea în prezența sărurilor feroase se reduce la aproximativ la $\frac{T}{2}$, în prezența sărurilor stanoase la $\frac{T}{3}$, și în prezența sărurilor cuproase la $\frac{T}{4}$.

Am ales din acest motiv sărurile cuproase ca activatori pentru dizolvarea în acid azotic 50% a depunerilor metalice de pe capacele de ebonită. Alegerea combinației cuproase s-a făcut în funcție de stabilitatea și accesibilitatea acestora. Dintre combinațiile cuproase, stabilitate mare prezintă doar cele greu solubile, ca de exemplu oxidul cupros Cu_2O, iodura cuproasă, CuI, cianura cuproasă, CuCN, tiocianatul cupros, CuSCN, și unele combinații complexe ca : $K_3[Cu(CN)_4]$, $[Cu(NH_3)_2]NO_3$ și $NH_4[CuCl_2]$.

Dintre acestea cel mai adecvat scopului urmărit, s-a dovedit a fi oxidul cupros, Cu_2O, care în procesele redox la care participă nu degajă substanțe toxice și este stabil atît în stare anhidră cît și în soluții neutre sau alcaline. În prezența acidului azotic 50%, oxidul cupros se dizolvă prin reacția redox :

$$3Cu_2O + 14HNO_3 = 6Cu(NO_3)_2 + 2NO + 7H_2O$$

Acţiunea oxidantă a azotatului cupric format este bine cunoscută, potenţialul său normal de electrod avînd valoare 0,34 V. Oxidant este şi sistemul redox Cu^{2+}/Cu^{+} care are potenţial redox normal 0,167 V.

Sînt posibile din acest motiv următoarele serii de reacţii între sistemele redox Cu^{2+}/Cu şi Cu^{2+}/Cu^{+} generate de activator şi pulberile metalice depuse în porii ebonitei :

Seria I.

$$Cu^{2+} + Sn \rightarrow Cu + Sn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + Pb \rightarrow Cu + Pb^{2+}$$

Ţinînd seama de posibilitatea reducerii în trepte a ionului Cu^{2+} se mai pot produce şi reacţii redox de tipul celor cuprinse în seria a II-a de reacţii :

Seria II :

$$2Cu^{2+} + Sn \rightleftharpoons 2Cu^{+}$$

$$2Cu^{2+} + Pb \rightleftharpoons 2Cu^{+} + Pb^{2+}$$

$$2Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons 2Cu^{+} + Zn^{2+}$$

$$Cu^{2+} + Cu \rightleftharpoons 2Cu^{+}$$

Cum ionul cupros, Cu^{+}, nu este stabil, imediat ce se formează el este oxidat de HNO_3 din baie, la ion Cu^{2+} :

$$3Cu^{+} + NO_3^{-} + 4H^{+} \rightarrow 3Cu^{2+} + NO + 2H_2O$$

iar ionul cupric, Cu^{2+}, format reia seria a II-a de reacţii de la început :

$$2Cu^{2+} + (Sn, Pb, Zm \text{ etc,}) \rightarrow 2Cu^{+} + (Sn^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} \text{ etc.})$$

Este posibil ca această a II-a serie de reacţii să explice viteza mult mărită a reacţiilor de dizolvare a depunerilor metalice de pe capace în acid azotic activat cu oxid cupros.

Confirmarea acestui mecanism al dizolvării depunerilor metalice de pe capace în HNO_3, în prezenţa activatorului Cu_2O, s-ar putea aduce prin studiul variaţiei concentraţiilor ionilor Cu^{+} şi Cu^{2+} în decursul operaţiilor de curăţire a capacelor. Concentraţia ionilor Cu^{+} şi Cu^{2+} în amestec se poate determina prin analiza iodometrică după metoda Kiss (4). În cazul dat această analiză este îngreunată de prezenţa oxidului de azot format în baia de curăţire întrucît şi el dă reacţie cu iodul :

$$NO + I_2 + H_2O = NO_2 + 2HI$$

Găsirea unei metode analitice care să permită determinarea doar a concentraţiei ionului Cu^{+} prezent în baia de dizolvare în imediata veci-

nătate a suprafeţei ebonitei contaminată cu pulberi metalice, ar demonstra valabilitatea mecanismului propus.

O altă problemă în decursul cercetărilor efectuate a fost stabilizarea ionului Cu^+ în mediul puternic oxidant al băii de HNO_3 50%.

Încercările de stabilizare prin complexare a ionului Cu^+ nu au condus la rezultate satisfăcătoare. Nici unul din complexanţii cunoscuţi şi accesibili pentru ionul Cu^+ nu conducea la complecşi stabili în mediu de HNO_3 50%.

Singura substanţă care a prezentat o acţiune de stabilizare mai pronunţată asupra oxidului cupros, a fost azotatul de sodiu. Amestecul de o parte Cu_2O la patru părţi $NaNO_3$ s-a dovedit mult mai stabil, prelungind mult în timp acţiunea activatoare a Cu_2O asupra dizolvării depunerilor metalice de pe capacele de ebonită.

Este posibil ca ionul NO_3^- în mare exces faţă de ionul Cu^+ să formeze cu acesta specii complexe de forma $[Cu(NO_3)_2]^-$ care nu se pot izola din soluţie, dar care stabilizează Cu^+ faţă de acţiunea oxidantă a ionului azotic.

În concluzie, s-a propus şi s-a experimentat utilizarea acestui activator (constituit din 1 parte Cu_2O şi 4 părţi $NaNO_3$) în procesul de dizolvare a depunerilor metalice (Zn, Cu, Pb, Sn) de pe suporturile de ebonită utilizate la galvanizarea cuzineţilor.

Avantajele activatorului propus sînt următoarele :

1) Se utilizează într-o cantitate mult mai mică, cca 1/4, faţă de activatorul de import Clepo 105 S utilizat anterior. La o şarjă de 50 capace supuse curăţării într-o baie de 500 l HNO_3 50% consumul de activator romînesc este doar de 1 kg faţă de 4 Kg din activatorul de import).

2) Durata operaţiei de dizolvare a depunerilor metalice de pe o şarjă de capace este de maxim o oră (ceva mai redusă decît în cazul activatorului Clepo 105 S).

3). Baia de curăţire poate fi refolosită pentru mai multe şarje de capace contaminate dacă se readuce concentraţia HNO_3 la 50% prin adaos de HNO_3 65% şi se adaugă o nouă cantitate de activator (activatorul se consumă integral într-o operaţie de curăţare a unei şarje de capace contaminate).

4). Este posibilă recuperarea integrală a cuprului din baia de curăţire epuizată prin cementarea Cu^{2+} pe fier şi oxidarea electrolitică a Cu depus pentru a-l trece din nou în Cu_2O.

5). Substanţele utilizate în prepararea activatorului românesc sînt produse în ţară şi costul acestuia este mult mai redus faţă de cel al activatorului de import.

Concluzii

Cercetările întreprinse pentru realizarea unui produs indigen, utilizat la dizolvarea depunerilor metalice de pe suporţii de ebonită, folosiţi la galvanizarea cuzineţilor, au condus la obţinerea produsului „Activator C 20", care are o eficacitate superioară în raport cu Clepo 105 S. Acest produs se utilizează la Întreprinderea Rulmentul Braşov şi poate fi extins în toate secţiile de galvanizare unde este necesară îndepărtarea depunerilor chimice de pe suporţii confecţionaţi din mase plastice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Lainer I. S., Kudravţev N. T.*, Bazele galvanostegiei — Editura Tehnică, Bucureşti, 1956.
2. *Oprean L., Strat L., Maltezeanu G.*, Îndreptar galvanotehnic, Editura Tehnică, Bucureşti, 1969.
3. *Handbuch* Galvanotechnik, VEB Werlag Technik, Berlin, 1967.
4. *Liteanu C.*, „Chimia analitică cantitativă. Volumetria" Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1964, pagina 259—327, 414.

Aktivator für Auslösung von Metallabscheidungen

Die Forschungen zur Darstellung eines Aktivator für die Erhohung der Geschwindigkeitslösung von Metallabscheidungen in die Salpetersäure werden mitgeteillt. Die Metallabscheidungen auf Ebonitt sind in der Galvanischen Bäder als Lagerbuchsen angewendet.

Die Vorteile der Anwendung dieses Aktivator in Vergleich mit dem importierten Clepo 105 S werden vorgeführt.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 541.13
621.357: 669.948+669.779

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A DEPUNERILOR GALVANICE DE NICHEL-FOSFOR ÎN SOLUȚII DE METANOL

MARIA CONSTANTINESCU, OLGA IULIAN*

Codepunerile nichel-fosfor cu conținut diferit de fosfor (3—17%) prezintă o stabilitate mai mare în soluții apoase de metanol, în comparație cu depunerile galvanice de nichel. Stabilitatea lor depinde de procentul de fosfor în aliaj și de concentrația alcoolului metilic.

Stratul nichel-fosfor realizat pe suprafața oțelului carbon pe cale galvanică este considerat o codepunere indusă, deoarece nemetalul — fosforul — participă la procesul de descărcare catodică, cu toate că nu poate forma cationi simpli în soluție /1/. Explicația acestui proces, aparent contradictoriu constă în faptul că depunerea nichel-fosfor nu se realizează decît din băi care conțin acid fosforic, a cărui structură permite adsorbția directă a atomului său de fosfor pe suprafața catodului /2/. Atomul de fosfor adsorbit interacționează cu un ion de nichel aflat în soluție, în imediata sa vecinătate și ca urmare se creează o stare activă, echivalentă cu un germene metalic complex, care are un potențial de descărcare mai electropozitiv decît cel al ionului de nichel /3/.

Datorită prezenței metaloidului în structura sa, depunerea deși are în ansamblu un caracter metalic prezintă o comportare mai bună în diferiți agenți agresivi, în comparație cu depunerile electrolitice de nichel /4,5/.

Stabilitatea materialelor metalice în diferite lichide organice este o problemă de importanță deosebită, deoarece tehnica modernă folosește astăzi pe scară largă acest fel de sisteme.

În tehnologia intermediarilor, în tehnologia conversiei energiei chimice în energie electrică, în industria chimică de sinteză, apar probleme de coroziune a metalelor și aliajelor metalice sub influența solvenților organici. Acest lucru ne-a determinat să ne orientăm spre studierea comportării codepunerilor nichel-fosfor în soluții de metanol.

Metodele experimnetale

Studiile experimentale privind comportarea depunerilor galvanice nichel-fosfor în soluție de metanol s-au efectuat prin polarizare anodică în regim potențiostatic cvasistaționar, prin determinarea variației potențialului staționar la expunere de lungă durată în mediul corosiv și prin observarea microscopică a suprafeței metalice testate.

Probele supuse cercetării au fost executate din tablă de oțel carbon și au fost mai întîi acoperite cu straturi de codepuneri nichel-fosfor cu o grosime de 25 μm și cu compoziția diferită (3,1%; 10,0%; 15,5% și 17,3% fosfor), după tehnologia indicată în /3/. Eșantioanele astfel obținute

Manuscris primit la data de 21 februarie 1981
* Șef lucrări dr. ing.; Asist. dr. ing., Catedra Chimie fizică

au fost degresate în solvenţi organici şi apoi montate în celula electrochimică, în care se afla soluţia de metanol.

Celula de polarizare folosită a fost prevăzută cu o frită poroasă pentru separarea spaţiului anodic de cel catodic. În calitate de electrod auxiliar s-a folosit un electrod de platină.

Curbele de polarizare au fost trasate în regim potenţiostatic cvasistaţionar, cu o variaţie a potenţialului de electrod de 20 mV pe minut, conectînd celula electrochimică în circuitul unui potenţiostat PS 2. Potenţialele de electrod au fost măsurate prin comparaţie cu electrodul de calomel saturat (ECS). Legarea electrodului de lucru cu electrodul de comparaţie a fost astfel realizată încît să se evite accesul ionilor clor la electrodul de lucru. Înaintea trasării fiecărei curbe, probele au fost supuse unei prepolarizări catodice pînă la un potenţial de −800 mV, pentru reducerea eventualilor oxizi superficiali, astfel încît de fiecare dată să se plece de la aceeaşi stare a suprafeţei.

Determinările privind dependenţa potenţial-timp au fost efectuate cu ajutorul unui potenţiometru Feussner, utilizînd ca instrument de zero un galvanometru Multiflex cu o sensibilitate de 10^{-9}A/mm.

După fiecare experienţă suprafaţa probelor a fost examinată cu ajutorul microscopului metalografic MIM 7.

Alcoolul metilic anhidru a fost obţinut prin distilarea alcoolului de puritate p.a. pe compuşi organo-magnezieni.

Temperatura de lucru a fost menţinută constantă cu o precizie de 1°C, plasînd celula de polarizare într-o baie de apă termostată.

Rezultate experimentale

Determinările efectuate au urmărit influenţa diferiţilor factori (compoziţia aliajelor, concentraţia soluţiei de alcool metilic, timpul de expunere) asupra stabilităţii codepunerilor electrolitice nichel-fosfor în soluţii de metanol, în comparaţie cu acoperirea galvanică de nichel.

Pentru a urmări influenţa concentraţiei soluţiei de alcool metilic asupra parametrilor electrochimici ai sistemului codepunere nichel-fosfor/metanol s-au utilizat soluţii dezaerate, cu un conţinut de apă variind între 1 şi 8% (procente volumetrice), precum şi metanol anhidru.

În figura 1 sînt prezentate curbele de polarizare anodică a depunerilor nichel-fosfor cu un conţinut de 15,5%P, în soluţii de metanol de concentraţii diferite.

Din analiza datelor furnizate de aceste curbe se observă o influenţă complexă a concentraţiei soluţiei asupra comportării electrochimice a depunerilor nichel-fosfor. Curbele de polarizare obţinute în soluţii cu 1% şi 2% H_2O se înscriu în aspectul general al unei curbe de pasivare, trasate în condiţii potenţiostatice, prezentînd distinct domeniile: activ, pasiv şi transpasiv. Curbele de polarizare anodică a codepunerii nichel-fosfor în soluţii ce conţin cantităţi de apă mai mari de 4% precum şi cele obţinute în metanol anhidru pierd caracteristicile tipice unei curbe de pasivare, prezentînd doar o limitare a curentului anodic, care se menţin practic constant pe un anumit interval de potenţial, cînd se produce o creştere rapidă a densităţii curentului de coroziune. Observaţiile microscopice efectuate asupra suprafeţei probelor au arătat producerea pittingului la aceste potenţiale.

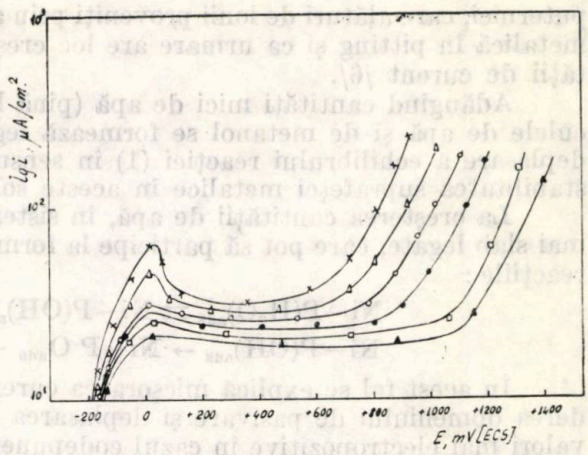


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică ale depunerii nichel-fosfor (15,5% P) în soluții de metanol de următoarele concentrații: · — CH_3OH anhidru; Δ — CH_3OH + 1% H_2O; × — CH_3OH + 2% H_2O; o — CH_3OH + 4% H_2O; □ — CH_3OH + 6% H_2O; ▲ — CH_3OH + 8% H_2O.

În soluții ce conțin cantități mici de apă (pînă la 4%) se observă o coroziune mai intensă a depunerii nichel-fosfor în comparație cu proba expusă în metanol anhidru. În aceste soluții se obțin valori mai mari pentru densitatea curentului critic de pasivare și pentru curentul de coroziune în stare pasivă, se observă o îngustare a domeniului pasiv și apariția pittingului la potențiale mai electronegative (tabelul 1).

Tabelul 1

Parametrii electrochimici de coroziune și pasivare pentru codepunerea nichel-fosfor cu 15% în soluții de metanol de concentrații diferite.

Parametrul	CH_3OH + x%H_2O					
	0	1%	2%	4%	6%	8%
E_s, mV(ECS)	−170	−180	−190	−175	−160	−150
E_p, mV (ECS)	−5	+5	+10	+2	+8	+10
i_{crit}, $\mu A/cm^2$	28	47	63	32	25	22
i_p, $\mu A/cm^2$	23	31	34	25	22	20
E_{pitt}, mV(ECS)	810	600	650	700	1100	1125

În soluții de metanol cu peste 4% apă se obține o scădere a intensității curentului în stare pasivă și o lărgire a domeniului de pasivitate, însoțită de deplasarea potențialului de apariție a pittingului spre valori mai electropozitive.

Această comportare este pusă pe seama concentrației diferite a speciilor reactive cu care interacționează suprafața metalică. În sistemul metanol-apă există doi componenți protici, cărora le este caracteristică formarea prin legături de hidrogen a asociațiilor moleculare. Consecința formării acestor legături o constituie procesul de autodisociație:

$$CH_3OH + CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + CH_3O^- \qquad (1)$$

În urma acestor disocieri, apar anionii agresivi $CH_3OH_2^+$ și CH_3O^-, agenți de coroziune în metanol anhidru. La potențiale anodice mici, concentrația speciilor agresive este mică și codepunerea nichel-fosfor este relativ stabilă în metanol anhidru. La potențiale anodice mai mari, metanolul este oxidat la acid formic și aldehidă formică, agenți agresivi

puternici, care alături de ionii proveniți prin autodisociere atacă suprafața metalică în pitting și ca urmare are loc creșterea spectaculoasă a densității de curent /6/.

Adăugînd cantități mici de apă (pînă la 4%), deoarece între moleculele de apă și de metanol se formează legături de hidrogen are loc o deplasare a echilibrului reacției (1) în sensul formării ionilor agresivi și stabilitatea suprafeței metalice în aceste soluții scade simțitor.

La creșterea cantității de apă, în sistem, există și molecule de apă mai slab legate, care pot să participe la formarea filmului pasivant, după reacțiile :

$$Ni-P(H_2O)_{ads} \rightleftarrows Ni-P(OH)_{ads} + H^+ + e \quad (2)$$

$$Ni-P(OH)_{ads} \rightarrow Ni-P\,O_{ads} + H^+ + e \quad (3)$$

În acest fel se explică micșorarea curentului în stare pasivă, extinderea domeniului de pasivare și deplasarea potențialului de pitting spre valori mai electropozitive în cazul codepunerilor nichel-fosfor, în contact cu soluții de metanol, cu un conținut de apă peste 4%.

Aceste concluzii sînt confirmate și de testele de variație în timp a potențialului staționar al depunerii nichel-fosfor în soluții de metanol de concentrații diferite ; rezultatele acestor teste sînt prezentate în figura 2.

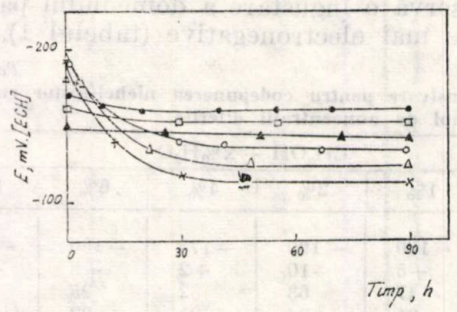


Fig. 2. Dependența potențialului staționar al codepunerii nichel-fosfor cu 15,5% P în soluții de metanol, în funcție de timp : · — CH_3OH ; Δ — CH_3OH + + 1% H_2O ; × — CH_3OH + +2% H_2O ; o — CH_3OH + 4% H_2O ; □ — CH_3OH + 6% H_2O ; ▲ — CH_3OH + 8% H_2O.

Potențialul staționar al codepunerii nichel-fosfor în soluții de metanol cu 1% și 2% apă prezintă o deplasare spre valori mai electropozitive de 20—40 mV după primele 10 ore de imersiune iar după 30 ore o deplasare de 50—75 mV, după care practic rămîne constant în timp.

În cazul în care se utilizează soluții de metanol anhidru sau cu cantități de apă mai mari de 4%, potențialul staționar rămîne practic constant pe toată durata imersiunii.

Compoziția depunerilor nichel—fosfor influențează puternic stabilitatea lor în aceste medii. În figura 3 sînt prezentate curbele de polarizare anodică a depunerilor nichel—fosfor cu conținut diferit de fosfor, în metanol anhidru. Se constată că toate depunerile sînt mai rezistente decît acoperirea galvanică de nichel. În domeniul pasiv, curentul de coroziune prezintă valori mai mici, iar pittingul se instalează la potențiale mai electropozitive (Tabelul 2).

Creșterea conținutului de fosfor în depunere are drept consecință mărirea rezistenței sale la coroziune.

Astfel, pentru depunerea cu un conținut de 15,5% fosfor domeniul de pasivare este cu 125 mV mai extins decît în cazul depunerii de nichel iar densitatea curentului de coroziune în acest domeniu scade de la 65 A/

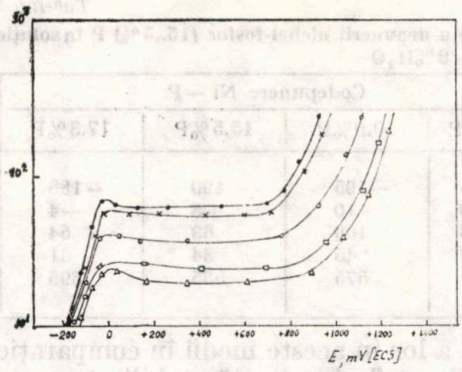


Fig. 3

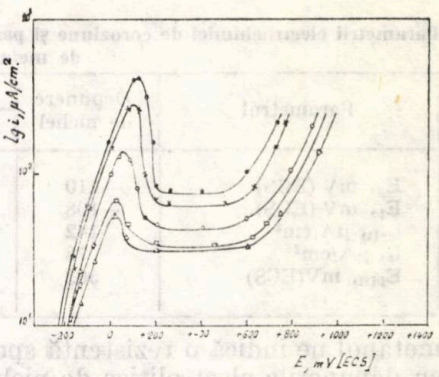


Fig. 4

Fig. 3. Curbele de polarizare anodică ale codepunerilor nichel-fosfor de diferite compoziţii şi ale nichelului depus electrolitic în metanol anhidru :
· — Ni ; × — depunere cu 3,1% P ; o — depunere cu 10,0% P ; □ — depunere cu 15,5% P ; Δ — depunere cu 17,3% P.

Fig. 4. Curbele de polarizare anodică ale depunerii nichel-fosfor de diferite compoziţii şi ale depunerii de nichel în soluţii de metanol cu 2% H_2O.
· — depunere de Ni ; × — depunere cu 3,1% P ; o — depunere cu 10,0% P ; □ — depunere cu 15,5% P ; Δ — depunere cu 17,3% P.

Tabelul 2

Parametrii electrochimici de coroziune şi pasivare pentru codepunerile nichel-fosfor în metanol anhidru

Parametrul	Depunere de nichel	Codepunere Ni-P			
		3,1%P	10,0%P	15,5%P	17,3%P
E_s, mV (ECS)	−195	−190	−180	−170	−165
E_p, mV (ECS)	−20	−15	−10	−5	−5
i_{crit}, μA/cm²	70	60	44	26	23
i_p, μA/cm²	64	57	39	23	20
E_{pit}, mV (ECS)	560	720	765	810	830

cm² la 23 A/cm². În cazul depunerii mai bogate în fosfor (17,3 %) domeniul de pasivare creşte cu 135 mV, iar densitatea de curent scade la 20 μA/cm².

S-a studiat influenţa compoziţiei codepunerii asupra parametrilor săi electrochimici şi în cele mai agresive soluţii studiate — cele cu conţinut de 2% H_2O ; rezultatele testelor experimentale sînt prezentate în figura 4.

Din analiza curbelor din figură se remarcă faptul că şi în aceste soluţii codepunerile nichel—fosfor sînt mai stabile decît acoperirea electrolitică de nichel.

Creşterea conţinutului de fosfor în codepunere îmbunătăţeşte parametrii de pasivare (tabelul 3). Astfel, starea pasivă se instalează la densităţi de curent mai mici în cazul depunerii cu 17,3%P (31 μA/cm²) faţă de nichelul electrolitic, care prezintă o valoare a densităţii curentului critic de pasivare de 78 μA/cm², iar domeniul de pasivare creşte cu aproximativ 190 mV.

Concluzii

Testele electrochimice efectuate asupra comportării oţelului carbon, acoperit cu codepunere nichel—fosfor de 25 μm grosime, în soluţii de

Tabelul 3

Parametrii electrochimici de coroziune şi pasivare a depunerii nichel-fosfor (15.,5%) P în soluţie de metanol + 2%H_2O

Parametrul	Depunere de nichel	Codepunere Ni — P			
		3,1%P	10,0%P	15,5%P	17,3%P
E_s, mV (ECS)	−210	−205	−195	−190	−185
E_p, mV (ECS)	+108	+90	+10	+8	+4
i_{crit}, μA/cm²	142	128	109	63	54
i_p, μA/cm²	78	63	45	34	31
E_{pitt}, mV(ECS)	503	508	575	585	595

metanol ne indică o rezistenţă sporită a lor în aceste medii în comparaţie cu depunerile electrolitice de nichel. Se atribuie această stabilitate mare a codepunerilor nichel—fosfor prezenţei metaloidului în compoziţia lor. Cu creşterea conţinutului de fosfor din depunere se îmbunătăţesc parametrii săi electrochimici de coroziune şi pasivitate. Se recomandă, totuşi, codepunerile cu 13—15 % P ca fiind suficient de stabile, deoarece creşterea conţinutului de fosfor peste aceste valori nu produce o creştere prea mare a calităţilor protectoare ale acestor acoperiri pentru oţel.

Prezenţa cantităţilor mici de apă (1—8%) în metanol produce efecte complexe. La adaosuride apă pînă la 4% se intensifică caracterul corosiv al soluţiei, datorită formării în cantitate mai mare a ionilor agresivi CH_3O^- şi $CH_3OH_2^+$ şi a faptului că moleculele apei sînt puternic legate prin punţi de hidrogen de molecule de alcool şi nu pot participa la formarea filmului pasiv. În soluţii care conţin peste 4 % apă este favorizată formarea filmului protector în mai mare măsură, datorită disponibilităţii unor molecule de apă, care sînt mai slab legate de moleculele metanolului.

La potenţiale anodice suficient de pozitive se manifestă coroziunea în pitting. Apariţia pittingului este observată, de regulă, la potenţiale la care are loc oxidarea anodică a metanolului. Produsele de oxidare pot fi formaldehida şi acidul formic în funcţie de valoarea potenţialului anodic.

Aceste aspecte deduse din rezultatele experimentale obţinute ne permit să considerăm codepunerile nichel—fosfor cu grosimi de minimum 20 μm şi cu conţinut de fosfor peste 13 % suficient de rezistente în soluţii apoase de metanol, ele putînd proteja oţelul bine în aceste medii.

BIBLIOGRAFIE

1. *Brenner A.*, Electrodeposition of Alloys. New York, Academic Press, 1963.
2. *Atanasiu I., Căluşaru A., Popescu M.*, Studii şi Cercetări de Chimie nr. 6, 1958, p. 8.
. *Maria Constantinescu*, Metalurgia 30, 1, 1978, p. 38.
3. *M. Constantinescu, E. Tătar-Moisescu*, Rev. de Chimie 31, 1, 1980, p. 74.
4. *M. Constantinescu, O. Iulian*, Rev. de Chimie, în curs de apariţie.
5. *M. Nicola, M. Constantinescu, T. Badea*, Rev. de Chimie 29, 2, 1978, 0p. 156.

La stabilité électrochimique des alliages galvaniques Ni-P dans les solutions aqueuses de méthanol

Les alliages électrolitiques Ni-P avec le contenu variable de phosphore (3—17 %), présente une plus grande stabilité dans les solutions aqueuses de méthanol, par rapport aux dépôts électrolitiques de nickel. Leur stabilité dépend de la cantité de phosphore dans l'alliage et de la concentration d'alcool méthylique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 546.77+546.81 : 547.419.6

COMBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE CONȚINÎND Mo(V) ȘI Sn(II)

OLIMPIA ZDRAFCU, MARIA BREZEANU*

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în sinteză și caracterizarea unor combinații complexe polinucleare care conțin Mo (V) și staniu (II), cu următoarele formule generale:

$M_2^I[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl]xH_2O$ $\quad M = Na^+, \ NH_4^+$, $x = 4$, respectiv 8

$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2] \cdot 8H_2O$

$(pyH)_2[Mo_2O_4(OH)_2 \cdot Cl_2 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 2H_2O$ $\quad pyH^+ = C_5H_5NH^+$

$[Mo_2O_4 \cdot 4Sn(OH)Cl \cdot py_2](OH)_2 \cdot 4H_2O$

Combinațiile obținute au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, spectre electronice și spectre IR.

Datele obținute sînt interpretate și sensul stabilirii stereochimiei celei mai posibile a combinațiilor obținute.

Studiul sistemului molibden-staniu a cunoscut în ultima vreme o dezvoltare deosebită atît din punct de vedere teoretic cît mai ales practic datorită faptului că atît oxizii micști cît și unele combinații complexe care conțin aceste două metale posedă activitate catalitică ridicată în procesele de hidrogenare și izomerizare a combinațiilor organice nesaturate (1).

Deși pînă în momentul de față nu s-au izolat combinații ale molibdenului în stări de oxidare superioare (III, IV, V) care să conțină staniu, totuși studiile cinetice ale reacției de reducere a Mo (VI) cu $SnCl_2$ în soluții apoase acide (HCl 2M) au pus în evidență posibilitatea formării unor combinații complexe ale molibdenului care să conțină și staniu (2,3).

Totuși natura exactă a combinațiilor care se formează în acest proces de reducere și mai ales natura speciei sub forma căreia apare staniul în aceste combinații este încă neclară.

În toate cazurile menționate, combinațiile semnalate au fost caracterizate numai în soluție (4). Pe de altă parte, se știe că molibdenul (V)

Manuscris primit la data de 20 aprilie 1981
* Asistent; Prof. dr. doc.; Catedra Chimie anorganică

există în soluție sub forma unor oxospecii a căror natură depinde de concentrația în acid clorhidric, în molibden și de temperatură ; dependența structurii și a stabilității lor relative față de acești factori nu este însă suficient de clară (5).

De asemenea, nu este exclusă posibilitatea ca prezența ionilor de Sn (II) să afecteze natura speciilor sub forma cărora poate exista Mo (V) în soluție ca și comportarea generală a acestora.

Luînd în considerare cele menționate mai sus ne-am propus un studiu asupra sistemului Mo (VI) : $SnCl_2$: Bază (baza folosită a fost NaOH, NH_3, piridina) în sensul izolării și caracterizării combinațiilor care s-ar putea forma.

Pentru a stabili natura speciilor care se pot forma în acest sistem sinteza a fost efectuată în condiții diferite în ceea ce privește :

— natura speciei Mo (VI) de la care se pleacă
— raportul componentelor Mo : Sn
— pH-ul mediului de reacție
— natura bazei

Lucrînd în condiții experimentale bine definite s-au obținut următoarele combinații :

$$Na_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 4H_2O$$

$$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 8H_2O$$

$$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2] \cdot 8H_2O$$

Cînd baza folosită a fost piridina s-au izolat două combinații, funcție de pH-ul mediului de reacție și anume o combinație de culoare roșu-portocaliu (pH = 3) care ar putea fi formulată ca :

$$(pyH)_2[Mo_2O_4Cl_2(OH)_2 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 2H_2O$$

iar la pH = 6, o combinație de culoare maron deschis (bej) care corespunde formulei : $[Mo_2O_4 4Sn(OH)Clpy_2](OH)_2 \cdot 4H_2O$

Rezultate și discuții

La sinteza acestor combinații s-au folosit ca materie primă atît heptamolibdatul de amoniu, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$ cît și molibdatul de sodiu, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$

Rezultatele obținute conduc la concluzia că materia oxospeciei care se obține este independentă de cea a Mo (VI) de la care se pleacă.

De asemenea, natura combinației care se separă nu depinde de raportul molar al componentelor Mo : Sn (pentru care s-au ales valorile 1 : 1 respectiv 1 : 2).

Culoarea roșie (roșu-brun) a soluției obținute prin reducerea Mo (VI) cu $SnCl_2$ în mediu de acid clorhidric, indică prezența oxospeciei $Mo_2O_3^{4+}$. În aceste condiții, staniul ar putea fi legat sub formă de $SnCl_3^-$.

Prin mărirea pH-ului la adăugarea bazei, are loc o modificare a culorii soluției spre brun, care corespunde formării oxospeciei $Mo_2O_4^{2+}$, condiții în care staniul trece într-o specie hidrolizată foarte probabil Sn(OH)Cl.

Deși oxospecia $Mo_2O_4^{2+}$ a fost pusă în evidență într-un domeniu larg de pH, respectiv 2,5—8,5 [6,7], nu este exclusă posibilitatea ca substanțele de culoare brună care apar la pH mai mare decît 7 să corespundă oxohidroxidului, $MoO(OH)_3$ greu solubil care poate prezenta o structură dimeră sau chiar polimeră.

Se poate considera în general că natura oxospeciei Mo (V) variază cu pH-ul conform schemei [8]:

$$\underset{\text{verde}}{MoO_3^+} \rightleftharpoons \underset{\text{roșu}}{Mo_2O_3^{4+}} \rightleftharpoons \underset{\text{roșu-brun}}{Mo_2O_4^{2+}} \rightleftharpoons [\ ] \rightleftharpoons \underset{\text{brun}}{MoO(OH)_3}$$

Speciile MoO^{3+} și $Mo_2O_3^{4+}$ apar la un pH foarte acid, respectiv pentru concentrații mai mari de 8M · HCl este stabilă specia MoO^{3+} la concentrație 5—6M apare specia $M_2O_3^{4+}$.

La diluție mai mare, respectiv la concentrație mai mică decît 2 se formează specia $Mo_2O_4^{2+}$.

Existența în exclusivitate a uneia din aceste forme într-un anumit domeniu de pH, sau a unei stări intermediare între $Mo_2O_4^{2+}$ și $MoO(OH)_3$, depinde foarte mult de natura celorlalți liganzi, în cazul de față de prezența Sn(II) ca și de natura bazei, care poate influența atît tipul oxospeciei Mo(V) cît și pH-ul la care se pot izola combinații stabile cu o compoziție bine definită.

Astfel folosind NaOH și NH_3 s-au izolat combinații stabile numai la un pH $\geqslant$ 7, condiții în care se poate considera că Mo(V) există sub forma oxospeciei $Mo_2O_4^{2+}$, iar Sn(II) sub formă Sn(OH)Cl respectiv $Sn(OH)_2$.

În cazul amoniacului cînd sinteza a fost condusă la un pH. $>$ 7 s-a obținut combinația, $(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2]8H_2O$.

Folosind piridina s-au putut izola combinații și la un pH slab acid (pH = 3), dar acestea nu sînt bine definite, prezentînd o compoziție variabilă.

Pentru a stabiliza speciile sub care pot să apară atît Mo(V) cît mai ales Sn(II), aceste combinții au fost izolate la un pH $\approx$ 6.

În aceste condiții s-a obținut combinația $[Mo_2O_4 \cdot 4Sn(OH)Cl_2\,py_2](OH)_2 \cdot 4H_2O$, în care Mo(V) este hexacordinat spre deosebire de celelalte combinații în care aceasta prezintă o heptacoordinare, configurație mai puțin obișnuită, întîlnită în special în combinațiile polinucleare.

Culoarea brună, insolubilitatea în solvenți organici obișnuiți, absența semnalului RES, indică cu certitudine natura dimeră, diamagnetică a Mo(V) în aceste combinații.

Analiza spectrelor IR pe baza cărora se poate stabili natura speciilor sub forma cărora apar Mo(V) și Sn(II) în aceste combinații, funcția bazei (coordinată sau în sfera de ionizare), confirmă stereochimia atribuită.

Din acest punct de vedere, cele mai indicate domenii spectrale sînt pe de o parte acelea pentru care absorbția este atribuită vibrațiilor

de valenţă molibden-oxigen, respectiv staniu-clor, şi pe de altă parte acelea corespunzătoare modurilor de vibraţie caracteristice diverselor specii ale bazelor folosite.

În tabelul 1 sînt prezentate frecvenţele corespunzătoare maximelor benzilor de absorbţie IR ale combinaţiilor obţinute, precum şi atribuirile acestora. Din examinarea datelor prezentate se pot desprinde următoarele :

— benzile care apar în regiunea 460—530 cm^{-1} şi respectiv la 730 cm^{-1} în spectrele tuturor combinaţiilor studiate, pot fi atribuite modurilor de

Tabelul 1

Frecvenţele IR caracteristice ale combinaţiilor complexe studiate şi atribuirile lor probabile (cm^{-1})

Combinaţiile studiate				Atribuiri
I	II	III	IV	
260	260	250	249	$\nu M - Cl$
		310		$\nu M - Cl$ (M=Mo, Sn)
		410 (s)	435 (s)	γ(py)
460—550 (l)	460—560 (m, 1)	470—535 (m, 1)	460—540 (1)	$\nu^{s}Mo_2O_2$
		608	648	β (py)
		678 (scind. m)	668	
730 (m, 1)	730 (m, 1)	732—755 (i)	745 (i)	$\nu^{as}Mo_2O_2$ (py)
880 (s)		848 (s)		$\nu^{s}Mo = 0$
960 (m)	965 (m)	967 (m)	965 (m)	$\nu^{as}Mo = 0$
1100 (s)	1100 (s, umăr)			$\nu M - OH$
		1020, 1048,	1020, 1045,	
		1070, 1162,	1068, 1100,	
		1198 (s)	1140, 1162,	
			1198 (s)	$\delta C - H$ (py)
		1242 (m)	1212 (m)	δNH
		1328, 1380	1325, 1380 (s)	
1400 (i, a)		1440, 1480 (s)	1448, 1492 (s)	$\nu_4(NH_4^+)$
		1527 (scind)		$\nu C - N(pyH^+)$
		1598	1603	νciclu aromatic
1620	1620	1630	1625	$\delta H - OH$ (apă reţea)
3100 (m, 1)	—	3060 (s)	—	
		3240 (m, 1)		$\nu NH^+ + \nu_1(NH_4^+)$
3400 (m, 1)	3360—3420 (m, 1)	3360—3420 (1)	3380—3400 (1)	$\nu JH - OH$ (apă reţea)

Legendă

i = bandă intensă ; m = bandă medie ; s = bandă slabă ; l = bandă largă

β_{py} — vibraţiile în plan ale ciclului piridinic ; γ_{py} — vibraţiile în afara planului ale ciclului piridinic

I — $(NH_4)_2\,[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OHCl]]8H_2O$;

II — $Na_2\,[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 4H_2O$;

III — $(PyH)_2\,[Mo_2O_4(OH)_2Cl_2 \cdot 4Sn(OH)Cl]2H_2O$

IV — $[Mo_2O_4 \cdot 4Sn(OH)Cl \cdot py_2] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$

vibraţie Au şi Bu simetrice şi asimetrice ale punţii $Mo_2O_4^{2+}$ (9) iar cele de la 960—970 cm^{-1}, vibraţiilor de valenţă $\nu Mo - O_t$ (O_t — atom de oxigen terminal)

— prezenţa ionului NH_4^+ în combinaţiile $(NH_4)_2\,[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 8H_2O$ şi respectiv $(NH_4)_2\,[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2] \cdot 8H_2O$

$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 8H_2O$

Mo %	calc.	16,14	Sn %	calc.	39,94	Cl %	calc.	11,94	N %	calc.	2,35	H_2O %	calc.	12.16
	găsit	16,57		găsit	41,40		găsit	12,13		găsit	2,30		găsit	12.11

$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2] \cdot 8H_2O$

Mo %	calc.	17,21	Sn %	calc.	42,59	N %	calc.	2,51	H_2O %	calc.	12,91
	găsit	17,43		găsit	43,26		găsit	2,61		găsit	13,65

$Na_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 4H_2O$

Mo %	calc.	17,03	Sn %	calc.	42,14	Cl %	calc.	12,60	Na %	calc.	4,08	H_2O %	calc.	6,31
	găsit	16,25		găsit	40,36		găsit	12,45		găsit	4,11		găsit	6,57

$(pyH)_2[Mo_2O_4(OH)_2Cl_2 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 2H_2O$

Mo %	calc.	15,04	Sn %	calc.	37,22	Cl %	calc.	16,67	N %	calc.	2,19	H_2O %	calc.	2,82
	găsit	15,66		găsit	36,77		găsit	15,59		găsit	3,94		găsit	3,06

$[Mo_2O_4 \cdot 4Sn(OH)Cl \cdot py](OH)_2 \cdot 4H_2O$

Mo %	calc.	16,41	Sn %	calc.	40,62	Cl %	calc.	12,15	N %	calc.	2,39	H_2O %	calc.	3,08
	găsit	16,48		găsit	40,15		găsit	12,99		găsit	3,40		găsit	3,87

este pusă în evidență prin apariția unei benzi întinse la 1400 cm^{-1} și una mai slabă în regiunea 3120—3180 cm^{-1} (νNH) (10).

— benzile slabe care apar în spectrele IR ale tuturor combinațiilor, la 1145 cm^{-} și respectiv 3730 cm^{-1}, pot fi atribuite vibrațiilor de valență ale grupării oxidril legat.

— apa de cristalizare prezentă în toate combinațiile obținute este pusă în evidență prin prezența benzilor de absorbție datorate modurilor de vibrație caracteristice și anume: la 1620 cm^{-} (δHOH) și respectiv la 3380—3420 cm^{-1} (νOH) (11).

Modul de legare al piridinei în combinațiile respective poate fi pus în evidență prin examinarea domeniilor spectrale caracteristice modurilor de vibrație ale ciclului aromatic al piridinei.

Datele din literatură (12) stabilesc că vibrațiile ciclului piridinic care apar la 604 cm^{-1} (β în plen) și respectiv la 405 (γ în afara planului)

În spectrul IR al combinațiilor care conțin acest ligand benzile atribuite ciclului aromatic apar la 435 cm^{-1} și în regiunea 667—680 cm^{-1}.

Prezența unor benzi de absorbție intense la 1527 cm^{-1} (74) și în special în domeniul 1240 cm^{-1} (δ_{NH}) și 3060—3240 cm^{-1} caracteristic ionului pyH^{+} (13, 14) atestă prezența acestuia în combinația respectivă.

Benzile din regiunea 200—400 cm^{-1} pot fi atribuite vibrațiilor de valență ale legăturii M—Cl (M=Mo, Sn) respectiv legăturii molibden-azot.

Spectrele electronice ale combinațiilor studiate se caracterizează prin prezența a două benzi de absorbție, una foarte slabă (umăr) în domeniul 460—510 nm și alta mai intensă la 730—745 nm ambele atribuite tranzițiilor permise de tip d—d caracteristică molibdenului (V).

Partea experimentală

Sinteza și analiza combinațiilor complexe

La soluția obținută prin dizolvarea a 0,5 g heptamolibdat de amoniu $(NH_4)\,MO\,O_{24} \cdot 2H_2O$ în 10 cm^3 · apă: alcool (1:1), se adaugă 0,65 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 5 cm^3 HCl concentrat. Soluția roșie care apare în timp (o zi) se filtrează, apoi se adaugă treptat baza (NH_3, NaOH 10%) pînă la pH = 7

Se separă combinația de culoare brun închis care se filtrează și se spală cu puțină apă și alcool și se usucă în exicator pe P_2O_5.

Cînd baza folosită a fost piridina s-au izolat combinații atît la pH=3 (culoare roșu portocaliu) cît și la pH≈6 culoare bej.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. P. Khrushch, A. E. Shilov*, Kinet i Kat. 11—(1) 86—(1970).
2. *A. P. Filipov*, Zh. Neorg. Khim. 15 (11) 3019—(1970).
3. *A. M. Pasher*, Trans. Faraday. Soc. 49—382—(1953).
4. *I. N. Marov, E. S. Gurgyeva, V. M. Reshkova*, Zh. Neorg. Khim. 15 (11) 3038—(1970).
5. *M. Ardon, A. Pernick*, Inorg. Chem. 12—2484—(1973).
6. *J. T. Spence, J. Y. Lee*, Inorg. Chem. 4—385—(1965).
7. *D. H. Brown, Mac. J. Person*, J. Inorg. Nucl. Chem. 34—1705—(1972).

8. *E. I. Stiefel*, Progr. Inorg. Chem. 22—1—(1977).
9. *J. Jezowska-Trzebiatowska, M. F. Rudolf, L. Natkaniec, H. Sabat*, Inorg. Chem. 13, 617. (1974).
10. *K. Nakamoto*, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Willey-Interscience-New-York, London—1970—pg. 108.
11. Idem — pg. 166
12. Idem — pg. 108
13. *L. V. Kobetz, I. M. Kopashova, N. N. Shod'Ko, D. S. Umreyko*, Zh. Neorg. Khim. 23 (10)—2750—(1978).
14. *M. Camelot*, Comp. Rend. 265C—812—(1967).
15. *L. Natkaniec, M. F. Rudolf, J. Jezowska-Trzebiatowska*, Theor. Chem. Acta 28—193—(1973).

Polynuclear Complex Compounds of Molibdenum (V) with Tin (II)

This work presents the results in synthesis and characterisation of some Mo(V) polynuclear complex compounds with tin (II). They correspond to following general formulas :

$M^I_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)Cl]xH_2O$ where $M^I = Na^+, NH_4^+$ and $x = 4,8$

$(NH_4)_2[Mo_2O_4(OH)_4 \cdot 4Sn(OH)_2] \cdot 8H_2O$

$(pyH)_2[Mo_2O_4(OH)_2Cl_2 \cdot 4Sn(OH)Cl] \cdot 2H_2O$ py $H^+ = C_5H_5NH^+$

$([Mo_2O_4 4Sn(OH)Cl \cdot py_2](OH)_2 \cdot 4H_2O$

These compounds were characterized by elemental chemical analysis electronic and vibrational spectra.

On the base of the obtained data, attempts are made to atribute the most probable stereochemistry of the compounds under study.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 547.458.71
676.1.062

PRODUȘI CU CONȚINUT RIDICAT DE CELULOZĂ UTILIZAȚI CA ADAOSURI ÎN REALIZAREA AMESTECURILOR DE FORMARE

MARCELA MUNTEAN, IRINA IONESCU, IOANA JITARU,
MELANIA GUȚUL, CORNELIA GURAN*

În lucrare se urmărește caracterizarea unui compus indigen din industria celulozei care ar putea fi folosit ca înlocuitor în tehnologia amestecurilor de formare.

Datele analizei elementare, spectrele IR, analiza de raze X și ATD ale produsului indigen sînt comparate cu cele ale produsului de import.

1. Introducere

Tehnologia amestecurilor de formare este în ultimul timp tot mai mult condiționată de utilizarea unor adaosuri cu proprietăți.

Tehnologia amestecurilor de formare este în ultimul timp tot mai mult condiționată de utilizarea unor adaosuri cu proprietăți speciale (substanțe acceleratoare de priză, plastifianți, fluidizanți, etc.).

Un astfel de adaos, utilizat în tehnologia amestecurilor de formare pe bază de bentonită este produsul de import „C".

Acest produs este pe bază de celuloză. Adăugarea lui în proporție de 1—2% modifică favorabil principalele proprietăți fizico-mecanice ale amestecurilor de formare pe bază de bentonită.

Lucrarea de față își propune caracterizarea chimică și fizico-chimică a produsului de import „C" menționat mai sus și găsirea unui înlocuitor indigen cu proprietăți asemănătoare, „A". Înlocuitorul indigen este un subprodus al industriei celulozei. El se prezintă sub forma unei soluții apoase cu un conținut ridicat în celuloză.

Produsul se poate utiliza ca atare în realizarea unor amestecuri de formare; dozarea lui se face pe seama conținutului de celuloză.

Datele analizei chimice elementare, datele analizei spectrale IR, datele analizei cu raze X și ale analizei termice ale produsului indigen sînt comparate cu acelea ale produsului de import „C". De asemenea, pentru comparație se prezintă și unele proprietăți fizico-mecanice ale amestecurilor de formare obținute cu aceste adaosuri.

Manuscris primit la data de 30 ianuarie 1981

* Șef lucrări dr. ing., Catedra Tehnologia silicaților; Șef lucrări dr. ing.; Șef lucrări dr.; Șef lucr. dr.; Asistent, Catedra Chimie anorganică

2. Partea experimentală

2.1. *Datele analizei chimice elementare*

Analiza produsului de import şi a produsului indigen s-a făcut conform stasurilor indicate pentru analiza produselor din industria celulozei (STAS 6240—60, STAS 4757—61, STAS 1220—69 şi 8377—69).

În cenuşa obţinută la calcinarea celor doi produşi s-a determinat conţinutul într-o serie de componenţi anorganici (Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, CaO, Na_2O, K_2O).

Rezultatele analizei chimice sînt prezentate comparativ în tabelul 1.

Tabelul 1

Datele analizei chimice elementare ale produşilor A şi C.

Componente		Produs de import „C"	Produs indigen (soluţie) „A"	Produs indigen uscat la aer „A"
Umiditate	g%	7,53	93,37	10
cenuşă	g%	10,28	2,64	44,2
celuloză α	g%	4,7	0,38	5,76
celuloză β	g%	39,82	1,40	21,10
Fe_2O_3	g%	0,70	0,008	0,121
Al_2O_3	g%	1,40	—	—
SiO_2	g%	5,20	0,28	4,20
CaO	g%	6,00	0,042	0,633
Na_2O	g%	1,20		18,15
SO_4^{2-}	g%	0,20		2,8

2.2. *Datele analizei spectrale în infraroşu*

Din datele analizei chimice prezentate mai sus, se observă că produsul de import conţine în principal celuloză.

Celuloza propriu-zisă este un hidrat de carbon macromolecular, compus din peste 1000 unităţi de glucoză.

Celuloza tehnică din lemn conţine pe lîngă celuloza propriu-zisă cantităţi mici din toate substanţele care preexistau în lemnul de origine.

Astfel, sînt prezenţi complecşi de hexoze, formaţi din 200—500 unităţi (hemiceluloze, polioze de lemn), complecşi de pentoze, lignine, răşini, grăsimi, ceruri, substanţe proteice şi componenţi anorganici.

Forma şi constituţia fibrelor diferă cu natura materiei prime. Structura macromoleculară filiformă a celulozei este bine stabilită pe baza analizelor fizico-chimice. Resturile gluco-piranozice sînt unite prin legături

β-glicozidice, în poziţiile 1, 4, prin atomii de oxigen şi sînt deci rotite, unul faţă de altul, cu 180°.

Din spectrele de raze X se deduce că macromoleculele compuse din resturi de glucoză nu sînt aşezate paralel pe toată lungimea lor, ci numai în anumite regiuni, numite cristalite. În alte regiuni, macromoleculele au o aşezare neregulată, amorfă, cu goluri între ele.

Gradul de polimerizare al celulozei naturale este aproximativ 3000. Greutatea moleculară variază mult, în funcţie de provenienţa celulozei. Existenţa unui număr mare de celuloze, deosebite prin gradul lor de polimerizare, se explică prin uşurinţa relativă cu care se rup macromoleculele celulozei; (prin mijloace mecanice sau chimice). Însuşirile fizice şi chimice sînt totuşi oarecum influenţate de mărimea macromoleculei.

Tabelul 2 sintetizează de asemenea frecvenţele de vibraţie caracteristice ale produşilor menţionaţi şi atribuirile probabile ale acestor frecvenţe. În tabel sînt prezentate de asemenea şi frecvenţele de vibraţie caracteristice celulozei, conform datelor din literatura de specialitate /3—5/.

Tabelul 2

Frecvenţele de vibraţie IR ale produşilor A şi C

Celuloză (cm^{-1})	Atribuiri	Produs C (cm^{-1})	Atribuiri	Produs A (cm^{-1})	Atribuiri
3125 3571	ν_{OH} asociat ν_{OH} neasociat	3200—3600 3430	ν_{OH} asociat ν_{OH} neasociat ν_{OH} liber	3490—3370	ν_{OH} asociat ν_{OH} neasociat ν_{OH} liber
		2930 2380 1730 slab	ν_{CH} impurităţi	2930	ν_{CH}
1631	δ_{H_2O}	1640	δ_{H_2O}	1630	δ_{H_2O}
1437	δ_{CH_2} (slab)	1460 1430 umăr	δ_{CH_2} slab		
1377	δ_{CH}	1380	δ_{CH}		
1340	δ_{OH} plan				
1319	δ_{OH} sau δ_{CH_2} slab				
1285	δ_{OH} sau δ_{CH_2} slab				
1247	δ_{OH} sau δ_{CH_2} slab	1250	δ_{OH} sau δ_{CH_2} slab	1220 umăr	δ_{OH} sau δ_{CH_2} slab
1161	neatribuită	1160	neatribuită sau ν_{SO_4}	1120	neatribuită sau ν_{SO_4}
1117	neatribuită	—	—	—	—
1058	neatribuită	1090 umăr	neatribuită		
1030	neatribuită	1050 slab	ν_{SO_4}	1040	ν_{SO_2}
829	δ_{CH_2} slab	850	δ_{CH_2}slab	850	δ_{CH_2} slab
		765 slabă	ν_{Si-O-}		
				640	ν_{SO_4}
		430—480 slab	ν_{OSiO} ν_{SiO_4}	430	δ_{OSiO} ν_{SO_4}

Din examinarea datelor cuprinse în tabelul 2 se constată că atît în produsul de import cît şi în produsul indigen se regăsesc toate benzile caracteristice celulozei şi anionului SiO_3^{2-}. De asemenea, se constată prezenţa unor impurităţi cum ar fi SO_4^{2-}/6/, ceea ce confirmă rezultatele analizei chimice elementare.

2.3. *Datele analizei spectrale cu raze X.*

Analiza de raze X pune în evidenţă, în ambele probe, existenţa unor benzi caracteristice de 3,88 Å, 3,29 Å, 2,65 Å, 2,53 Å şi 2,15 Å.

Intensitatea * acestor benzi este mai mare în cazul produsului indigen (uscat) cu excepţia liniei corespunzătoare, d = 3,29 Å. Ţinînd seama şi de rezultatele analizei IR şi a analizelor chimice se consideră că aceste benzi sînt specifice celulozei şi derivaţilor acesteia. [fig. 1]

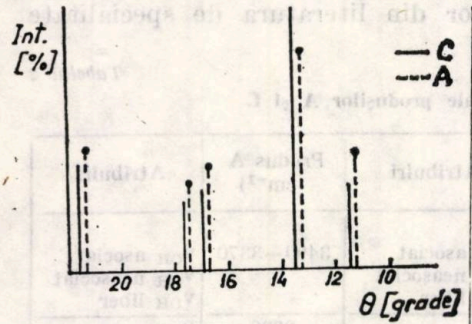


Fig. 1. Variaţia intensităţii benzilor spectrale de raze X a produşilor C şi A.

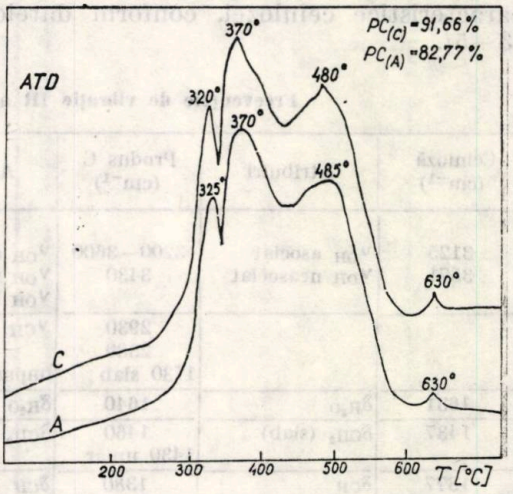


Fig. 2. Analiza termodiferenţială a produşilor C şi A. →

2.4. *Datele analizei termodiferenţiale*

Analiza termodiferenţială a produşilor studiaţi relevă marea asemănare a acestora. În ambele cazuri apar efecte exotermice pronunţate la temperaturi în jur de 320—325°, 370°, 480—485° şi 630° specifice combustiei celulozei şi derivaţilor ei. Aceste efecte sînt ceva mai pronunţate în cazul produsului de import, explicabile dacă se ia în considerare şi pierderea la calcinare a produşilor studiaţi: 91,66% pentru produsul C şi respectiv 82,77% pentru produsul indigen. [fig 2]

2.5. *Încercări fizico mecanice*

Determinările de rezistenţă mecanică şi de permeabilitate la aer a amestecurilor de formare uzuale pe bază de bentonită (92% nisip, 8%

* Intensitatea liniilor spectrale se exprimă în /%/ faţă de linia de 3,29 Å considerată ca linie de maximă intensitate.

bentonită şi apă 5% la total amestec) cu adaosuri de tip „C" şi respectiv cu adaos indigen în diferite proporţii arată o bună comportare a ambelor adaosuri în comparaţie cu proba etalon. [fig. 3]

În general, deşi rezistenţele mecanice ca şi permeabilităţile sînt ceva mai mici pe amestecurile de formare cu adaos indigen, în comparaţie cu cel de import, totuşi ele se încadrează în limitele standardizate.

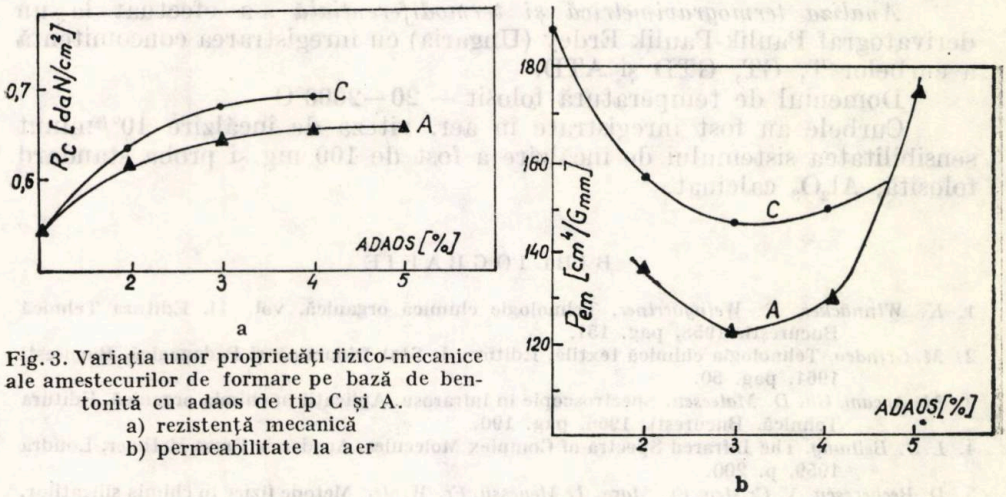


Fig. 3. Variaţia unor proprietăţi fizico-mecanice ale amestecurilor de formare pe bază de bentonită cu adaos de tip C şi A.
a) rezistenţă mecanică
b) permeabilitate la aer

3. Concluzii

Au fost testaţi o serie de produşi secundari din industria celulozei pentru a fi folosiţi în industria metalurgică, la îmbunătăţirea calităţii miezurilor de turnare. Unul din aceşti produşi are în acest sens o comportare asemănătoare produsului de import.

Analizele efectuate pe produsul de import şi pe produsul indigen conduc la concluzia că aceşti produşi au compoziţia şi proprietăţi fizico-chimice asemănătoare. Din acest punct de vedere, produsul indigen testat ar putea fi folosit ca înlocuitor al produsului de import.

Rezultatele experimentale obţinute pe amestecuri de formare confirmă faptul că produsul „C" poate fi înlocuit cu un produs indigen.

Principalele proprietăţi fizico-mecanice ale acestor amestecuri de formare sînt asemănătoare.

Dozarea produsului indigen se poate face simplu (volumetric) ţinînd seama de conţinutul de celuloză al acestuia.

4. Tehnici de lucru

Analiza chimică elementară a produşilor s-a efectuat conform STAS 6240—60, STAS 4757—61, STAS 1220—69, şi 8377—69. Conţinutul în SiO_2 al cenuşei s-a determinat gravimetric /7/ conţinutul de Al_2O_3 şi Fe_2O_3 — CaO s-a determinat complexonometric, în filtratul rezultat de la separarea silicei / ,9/. Conţinutul în oxizi alcalini s-a determinat flamfotometric /10/.

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru UR10 la temperatura camerei. Înregistrările s-au făcut în domeniul 400—4.000 cm^{-1}, cu o precizie de ± 5 cm^{-1}, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Spectrele de raze X au fost înregistrate la un aparat de tip TUR—M —62, 36 KV, 20 mA, viteza de înaintare 0,5°/min.

Încercări fizico-mecanice — conform STAS.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik Erdey (Ungaria) cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, GT, GTD și ATD.

Domeniul de temperatură folosit — 20—2000°C

Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire 10°/ minut sensibilitatea sistemului de încălzire a fost de 100 mg și proba standard folosită, Al_2O_3 calcinat.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. Winnacker, E. Weingaertner*, Tehnologie chimică organică, vol. II, Editura Tehnică București, 1958, pag. 151.
2. *M. Grindea*, Tehnologia chimică textilă, Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București 1961, pag. 50.
3. *M. Avram, Gh. D. Mateescu*, Spectroscopie în infraroșu. Aplicații în chimia organică, Editura Tehnică, București, 1966, pag. 190.
4. *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Academic Press Methner, Londra 1959, p. 200.
5. *D. Becherescu, V. Cristea, Fr. Marx, I. Menessy, Fr. Winter*, Metode fizice în chimia silicaților.
6. *K. Nakamoto*, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Academic Press New-York, London, Sydney, Toronto, 1963, pag. 111.
7. *A. M. Demetrescu*, Analiza tehnică a minereurilor, Ed. Tehnică, București, 1966.
8. *C. Macarovici*, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, Ed. Tehnică, București, 1979.
9. *C. Liteanu*, Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Editura Didactică și Pedagogică București, 1964.

Products with High Cellulose Content as Sand Moulding Admixtures.

The paper dealts with the characterisation of an indigenous compound, from cellulose industry which could be used as accelerating admixture for sand moulding.

The elementary analysis as well as IR spectroscopy, X ray analysis and DTA of this compounds are compared with those of the foreign product.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 541.18.05: 546.726

CERCETĂRI RÖNTGENOGRAFICE PRIVIND DISPERSIA CRISTALITELOR DINTR-O PULBERE A FERITEI DE NICHEL

T. COSEAC, I. SĂLĂGEANU, E. SEGAL*

Se prezintă rezultatele unui studiu röntgenografic al dimensiunilor cristalitelor unei ferite de nichel.

Introducere

Unele proprietăți ale substanțelor pulverulente depind de dimensiunea particulelor constituente. Un instrument util în determinarea acestor dimensiuni îl constituie difracția razelor X; valorile mici ale dimensiunilor particulelor cristaline determină o lărgire a liniilor de difracție caracteristice substanței investigate, efect ce poate fi exploatat în scopul mai sus amintit. Peste acest efect se suprapune însă lărgirea liniilor datorată aberațiilor difractometrului (lărgirea instrumentală, astfel încît acuratețea determinărilor depinde de o bună separare a acestor efecte. Metoda folosită uzual în acest scop constă în înregistrarea, pe lîngă linia de difracție a substanței studiate, a unei linii de difracție apropiată unghiular de aceasta, linie caracteristică unei substanțe bine cristalizate. În cazul din urmă, cristalele pot fi asimilate unor cristale de dimensiune infinită, lărgirea liniei de difracție considerîndu-se a se datora exclusiv factorului instrumental.

Partea experimentală

S-a urmărit determinarea dimensiunii medii și a curbei de distribuție a cristalitelor după dimensiuni pentru o ferită de nichel, obținută la descompunerea unui complex polinuclear.

În scopul amintit s-au înregistrat punct cu punct liniile de difracție corespunzătoare planelor reticulare de indici Miller (311) și (440) pe intervale unghiulare 16,5°—19° și 30,75°—32,5° respectiv, folosind un difractometru cu contor proporțional și o sursă de raze X cu anodă de cupru având $\lambda = 1{,}54178$ Å; pasul folosit la înregistrare a fost de 0,005°. Ulterior

Manuscris primit la data de 20 decembrie 1980
* Prof. dr. doc., Catedra Chimie fizică

au fost înregistrate și liniile de difracție ale unei probe bine cristalizate de $AgNO_3$, pe intervalele unghiulare 17,25°—18,10° și 30,75°—31,5°.

Pentru calculul dimensiunii medii măsurate perpendicular pe planul de indici Miller *hkl*, *hkl*, s-a folosit semilărgimea corectată Δ_{cor}, a liniilor de difracție corespunzătoare [1]:

$$\Delta_{cor} = \sqrt{\Delta^2_{\text{ferită}} - \Delta^2_{AgNO_3}} \tag{1}$$

unde:

$\Delta_{\text{ferită}}$ = semilărgimea liniei de difracție a feritei

Δ_{AgNO_3} = semilărgimea liniei de difracție a $AgNO_3$

Dimensiunea medie a fost obținută în acest caz cu ajutorul relației [2]

$$\bar{L}hkl = \frac{0{,}9\lambda}{\Delta_{cor} \cdot \cos\theta_0} \tag{2}$$

unde θ_0 reprezintă unghiul Bragg corespunzător planului reticular (*hkl*) Valorile obținute au fost $\bar{L}_{331} = 247$ Å și $\bar{L}_{440} = 216$ Å.

Au fost calculate apoi transformatele Fourier, $V_{\text{ferită}}(t)$ și $V_{AgNO_3}(t)$ ale liniilor de difracție $i_{\text{ferită}}(s_0)$ și respectiv $i_{AgNO_3}(s_0)$

$$V_{\text{ferită}}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{\text{ferită}}(s_0)\, e^{2\pi i s_0 t}\, ds_0 \tag{3}$$

$$V_{AgNO_3}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} i_{AgNO_3}(s_0)\, e^{2\pi i s_0 t}\, ds_0 \tag{4}$$

unde $s_0 = \frac{\cos\theta_0}{\lambda} 2(\theta - \theta_0)$.

Transformata Fourier a liniei corectate de aberațiile difractometrului $V_{cor}(t)$ se obține pe baza metodei Stokes [3]:

$$V_{cor}(t) \quad V_{AgNO_3}(t) = V_{\text{ferită}}(t) \tag{5}$$

Pentru a efectua acest calcul, fiecare linie de difracție a fost împărțită în o sută de părți egale; partea reală, respectiv imaginară a funcțiilor $V_{\text{ferită}}(t)$ și $V_{AgNO_3}(t)$ au fost calculate aproximîndu-se integralele cu sume finite. Partea reală a funcției $V_{cor}(t)$ servește la determinarea dimensiunii medii și a unor mărimi referitoare la distribuția dimensiunilor cristalitelor de ferită, așa cum rezultă din figura 1 și tabelul 1.

În tabelul 1, $g(M_{hkl})$ reprezintă fracția de volum a cristalitelor ce au dimensiunea măsurată perpendicular pe planul (*hkl*) cuprinsă între M_{hkl} și $M_{hkl} + dM_{hkl}$, t_0 intersecția tangentei la Re $V_{cor}(t)$ cu axa absciselor, $V(t_0)$ ordonata punctului t_0, iar S_1, S_2, S_3 ariile suprafețelor din figura 1. Rezultatele obținute privind aceste mărimi sînt prezentate în tabelul 2:

Tabelul 1

Relaţii pentru calculul dimensiunilor medii şi al dispersiilor. Semnificaţia acestor mărimi

Mărimea	Semnificaţia	Relaţia de calcul
Dimensiunea medie $\overline{M}_{hkl}$	$1/\overline{M}_{hkl} = \int_0^\infty \frac{1}{M_{hkl}}\, g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$\overline{M}_{hkl} = t_0$
Dimensiunea medie $\overline{L}_{hkl}$	$\overline{L}_{hkl} = \int_0^\infty M_{hkl} g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$\overline{L}_{hkl} = \overline{M}_{hkl} \frac{S_1 + S_2 + \boldsymbol{S_3}}{S_1}$
Dispersia în valoare absolută $(\lvert\varepsilon\rvert/\overline{M})_{hkl}$	$\left(\frac{\lvert\varepsilon\rvert}{\overline{M}}\right)_{hkl} = \frac{1}{\overline{M}_{hkl}} \int_0^\infty \lvert M_{hkl} - \overline{M}_{hkl}\rvert g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$(\lvert\varepsilon\rvert/\overline{M})_{hkl} = \frac{V(t_0)}{V(0)}$
Dispersia pătratică $(\varepsilon^2/\overline{M}^2)_{hkl}$	$\left(\frac{\varepsilon^2}{\overline{M}^2}\right)_{hkl} = \frac{1}{\overline{M}^2_{hkl}} \int_0^\infty (M_{hkl} - \overline{M}_{hkl})^2\, g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$(\varepsilon^2/\overline{M}^2)_{hkl} = \frac{S_2 + S_3}{S_1}$
Dispersia pătratică a dimensiunilor inferioare lui $\overline{M}_{hkl}$, $(\varepsilon^2_-/\overline{M}^2)_{hkl}$	$\left(\frac{\varepsilon^2_-}{\overline{M}^2}\right)_{hkl} = \frac{1}{M^2_{hkl}} = \int_0^{\overline{M}_{hkl}} (\overline{M}_{hkl} - M_{hkl})^2\, g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$(\varepsilon^2_-/\overline{M}^2)_{hkl} = \frac{S_2}{S_1}$
Dispersia pătratică a dimensiunilor superioare lui $\overline{M}_{hkl}$, $(\varepsilon^2_+/\overline{M}^2)_{hkl}$	$\left(\frac{\varepsilon^2_+}{\overline{M}^2}\right)_{hkl} = \frac{1}{\overline{M}^2_{hkl}} \int_{\overline{M}_{hkl}}^\infty (M_{hkl} - \overline{M}_{hkl})^2\, g(M_{hkl})\, \mathrm{d}M_{hkl}$	$(\varepsilon^2_+/M^2)_{hkl} = \frac{S_3}{S_1}$

Derivata a II-a a funcţiei Re $V_{cor}(t)$, obţinută pe cale grafică, reprezintă tocmai curba de distribuţie a cristalitelor după dimensiuni, $g(M_{hkl})/M_{hkl}$. Curbele obţinute sînt prezentate în figura 2.

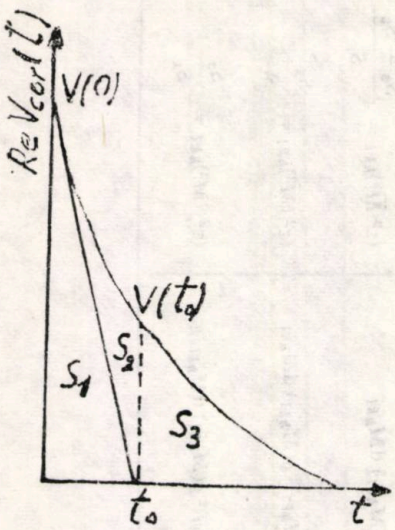


Figura 1. Transformata Fourier a unei linii de difracţie

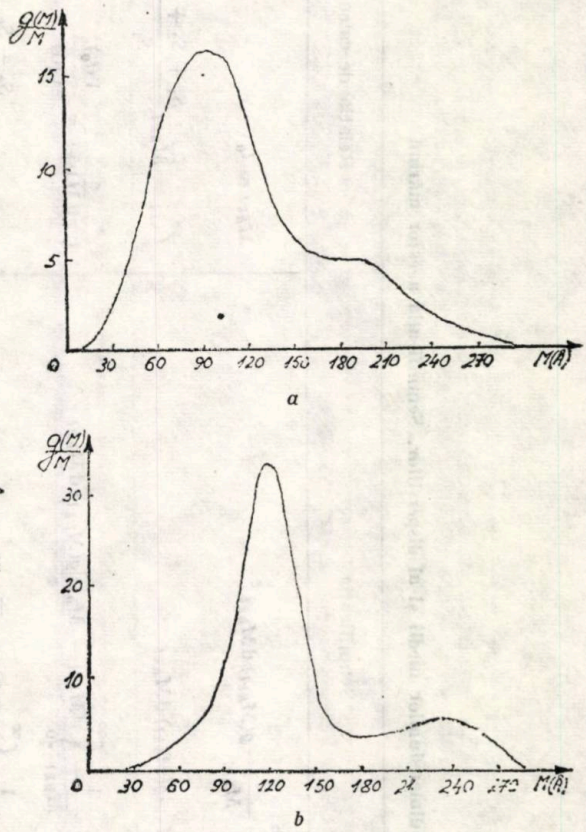


Figura 2. Curbele de distribuţie a dimensiunilor cristalitelor feritei de nichel
a) dimensiuni măsurate perpendicular pe planul (311)
b) dimensiuni măsurate perpendicular pe planul (440)

Tabelul 2

Dimensiuni medii şi dispersii

Mărimea	$\overline{M}_{311}$	$\overline{L}_{311}$	$(\lvert\varepsilon\rvert/\overline{M})_{311}$	$(\varepsilon^2/\overline{M}^2)_{311}$	$(\varepsilon_-^2/\overline{M}^2)_{311}$	$(\varepsilon_+^2/\overline{M}^2)_{311}$
Valori obţinute	153 Å	211 Å	0,26	0,38	0,11	0,27
Mărimea	$\overline{M}_{440}$	$\overline{L}_{440}$	$(\lvert\varepsilon\rvert/\overline{M})_{440}$	$(\varepsilon^2/\overline{M}^2)_{440}$	$(\varepsilon_-^2/\overline{M}^2)_{440}$	$(\varepsilon_+^2/\overline{M}^2)_{440}$
Valori obţinute	177 Å	235 Å	0,27	0,32	0,10	0,22

Calculul transformatelor Fourier ale funcţiilor $V_{cor}(t)$ a permis obţinerea liniilor de difracţie corectate $i_{cor}(s_0)$, din a căror semilărgime s-au calculat de asemenea valorile dimensiunilor medii $\overline{L}_{hkl} \cdot \overline{L}_{311} = 238$ Å şi $\overline{L}_{110} = 230$ Å. Calculul transformatelor Fourier a fost efectuat cu ajutorul unui minicalculator programabil TI 58 C.

Ultima metodă folosită pentru determinarea dimensiunilor medii $\bar{M}_{hkl}$ a fost metoda varianței [6]; pantele $k_{\text{ferită}}$ și k_{AgNO_3} ale funcțiilor

$$W_{\text{ferită}}(\sigma_1 + \sigma_2) = \int_{-\sigma_1}^{\sigma_2} s_0^2 i_{\text{ferită}}(s_0)\, ds_0 / \int_{-\infty}^{+\infty} i_{\text{ferită}}(s_0)\, ds_0 \tag{6}$$

$$W_{AgNO_3}(\sigma_1 + \sigma_2) = \int_{-\sigma_1}^{\sigma_2} s_0^2 i_{AgNO_3}(s_0)\, ds_0 / \int_{-\infty}^{+\infty} i_{AgNO_3}(s_0)\, ds_0 \tag{7}$$

calculate prin aproximarea integralelor (6) și (7) cu sume finite, permit determinarea dimensiunilor medii $\bar{M}_{hkl}$ cu ajutorul relației:

$$\bar{M}_{hkl} = \frac{1}{2\pi^2(k_{\text{ferită}} - k_{AgNO_3})}.$$

Valorile obținute au fost: $\bar{M}_{311} = 130$ Å și $\bar{M}_{440} = 174$ Å

Concluzii

1. — S-au evaluat dimensiunile medii $\bar{L}_{hkl}$ și $\bar{M}_{hkl}$ pentru o pulbere de $NiFe_2O_4$. Diferențele observate între valorile $\bar{L}_{hkl}$ și cele dintre valorile $\bar{M}_{hkl}$ se mențin în limitele celor semnalate în literatură [7].

2. S-au stabilit curbele de distribuție a dimensiunilor cristalitelor.

BIBLIOGRAFIE

1. *Warren B. E.*, J. Appl. Phys., *12*, 375 (1941).
2. *von Laue M.*, Ann. Phys. Spz., *26*, 55 (1936).
3. *Stokes A. R.*, Proc. Phys. Soc., *61*, 382 (1948).
4. *Bertaut E. F.*, Compt. rend., *228*, 492 (1949).
5. *Bertaut E. F.*, Acta Cryst, *3*, 14 (1950).
6. *Wilson A. J. C.*, Proc. Phys. Soc., *80*, 286 (1962).
7. *Langford J. I.*, J. Appl. Cryst., *1*, 131 (1968).

X-Ray Diffraction Study of a Nickel Ferrite Powder Cristallites

The results of a X-Ray diffraction profile analysis for a nickel ferrite are presented. The mean size of cristallites were determined by several methods.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C.Z.: 543.46

CONSIDERAȚII ASUPRA PRINCIPIULUI MICROREVERSIBILITĂȚII DIN CINETICA CHIMICĂ

D. FĂTU*

Se subliniază necesitatea formulării și utilizării principiului microreversibilității în studiul reacțiilor complexe, reversibile, pe baza unor considerații simple, bazate pe legile generale ale cineticii chimice, precum și pe cel de al doilea principiu al termodinamicii.

Principiul microreversibilității numit și principiul echilibrului detaliat [1, 2] prezintă, asemeni principiului stării cuasistaționare al lui Bodenstein, o importanță deosebită pentru studiul cinetic al reacțiilor complexe. Cu toate acestea, principiul stării cuasistaționare este prezentat în toate tratatele și manualele de cinetică chimică, pe cînd principiul microreversibilității este menționat doar cu titlu informativ, sau chiar omis. Explicația constă în aceea că aproximația stării cuasistaționare permite simplificarea calculelor, conducînd la eliminarea concentrațiilor intermediarilor activi, din expresia vitezei de reacție. Principiul microreversibilității nu intervine direct în elaborarea ecuațiilor cinetice, ci se impune mai ales prin consecințele sale. La aceasta se adaugă și faptul că expunerea într-o formă simplă a principiului microreversibilității întîmpină unele dificultăți de ordin metodic.

În cele ce urmează se va ilustra necesitatea introducerii conceptului de microreversibilitate, luîndu-se în considerare transformarea unui reactant A, în produsul B, pe două căi, ambele reversibile. Una dintre aceste căi este necatalizată, cea de a doua implică participarea catalizatorului K^* conform schemelor:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$A + K^* \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} B + K^*$$

unde k_1 și k_{-1} reprezintă constantele de viteză ale produselor elementare de ordinul întîi care se desfășoară în sens direct, respectiv în sens invers, iar k_2 și k_{-2} cele ale proceselor de ordinul doi. În cataliza acidă de exemplu, K^* reprezintă ionii H_3O_+. Viteza globală de formare a produsului B — exprimată prin derivata concentrației acestuia în raport cu timpul — se află însumînd algebric vitezele de apariție și dispariție a acestui compus în fiecare din cele patru procese elementare:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] + k_2[A][K^*] - k_{-2}[B][K^*]$$

Manuscris primit la data de 14 februarie 1981
* Șef lucrări dr., Catedra Chimie fizică

În condiţii de echilibru, concentraţia produsului de reacţie se menţine constantă, iar derivata acesteia se anulează. Prin urmare, după ce se împart termenii cu concentraţia reactantului la echilibru $[A]$ se obţine:

$$k_1 - k_{-1}\frac{[B]_e}{[A]_e} + k_2[K^*] - k_{-2}\frac{[B]_e}{[A]_e}[K^*] = 0 \tag{1}$$

De unde:

$$\frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1 + k_2[K^*]}{k_1 + k_{-2}[K^*]} \tag{2}$$

Dar raportul precedent reprezintă constanta de echilibru K_e:

$$K_e = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1(1 + k_2[K^*]/k_1)}{k_{-1}(1 + k_{-2}[K^*]/k_{-1})} \tag{3}$$

sau

$$K_e = \frac{k_2[K^*]\left(\frac{k_1}{k_{k_1}[K^*]} + 1\right)}{k_{-2}[K^*]\left(\frac{k_{-1}}{k_{-2}[K^*]} + 1\right)}.$$

Se ajunge astfel la un rezultat paradoxal, în contradicţie cu observaţiile experimentale şi cu principiile termodinamicii [3], potrivit căruia valoarea constantei de echilibru, şi a conversiei la echilibru depinde de concentraţia catalizatorului.

Pentru a evidenţia această contradicţie să considerăm că reacţia directă:

$A \rightarrow B$ este endotermă, iar cea inversă

$B \rightarrow A$ este exotermă.

De asemenea: $k_2 > k_{-2}$; $k_1 \approx k_{-1}$. Raportul dintre valoarea constantei de echilibru K_e în prezenţa catalizatorului şi în absenţa acestuia (K_e; $[K^*] = 0$) va fi în aceste condiţii supraunitar:

$$\frac{K_e}{K_e^0} = \frac{1 + k_2K^*/k_1}{1 + k_{-2}K^*/k_{-1}} > 1. \tag{5}$$

Iniţial, în absenţa catalizatorului, sistemul se află în starea de echilibru, caracterizată prin constanta K_i. De asemenea sistemul se află în contact termic cu mediul ambiant:

$$T_s = T_0 \text{ (echilibrul termic)}$$

unde T_s şi T_0 reprezintă temperatura sistemului, respectiv temperatura mediului ambiant.

În etapa a doua se introduce în sistem catalizatorul, aflat la aceeaşi temperatură T_0. Conform relaţiei (5) sistemul va evolua către o nouă stare de echilibru, caracterizată prin constanta $K_e > K_0$. Creşterea valorii constantei de echilibru se face pe seama transformării unei cantităţi suplimentare de reactant A în produs B, absorbindu-se căldura Q_1 din mediul ambiant.

În a treia etapă, se izolează sistemul de mediul ambiant, se pune în contact cu o mașină termică și se scoate catalizatorul din amestecul de reacție. Prin urmare, sistemul revine la starea inițială de echilibru (K_e^0) iar cantitatea suplimentară de produs B se transformă în A. Procesul invers $B \rightarrow A$ fiind exoterm, căldura Q_1 preluată de la mediul ambiant este cedată mașinii termice. Mașina transformă o parte din această căldură în lucru mecanic, iar restul Q_2 îl cedează mediului ambiant. După readucerea sistemului în contact termic cu mediul ambiant, ciclul se repetă. Se ajunge astfel la concluzia că în condițiile dependenței constantei de echilibru de concentrația catalizatorului se poate realiza o mașină care să funcționeze cu o singură sursă de căldură, ceea ce contravine principiului al doilea al termodinamicii.

Pentru a înlătura acest paradox, este necesar să se admită că prezența catalizatorului nu modifică echilibrul chimic:

$$K_e^0 = K_e \tag{6}$$

Ținînd seamă de condiția (6) relația (5) se retranscrie astfel:

$$\frac{1 + k_2[K^*]/k_1}{1 + k_{-2}[K^*]/k_{-1}} = 1 \tag{7}$$

sau:

$$k_1/k_2 = k_{-1}/k_{-2} \tag{8}$$

Combinînd relațiile (3), (4), (6), (7) și (8) se obține:

$$K_e^0 = K_e = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2[K^*]}{k_{-2}[K^*]}$$

sau încă:

$$k_1[A]_e = k_{-1}[B]_e;$$

$$k_2[K^*][A]_e = k_{-2}[K^*][B]_e$$

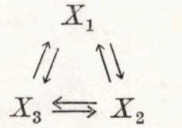
Produsele din relațiile precedente reprezintă vitezele de reacție (v_i) ale celor patru procese elementare care intervin în reacția reversibilă complexă (I):

$$v_1 = v_{-1}; \quad v_2 = v_{-2} \tag{9}$$

Așadar condiția (1) de obținere a echilibrului reacției complexe, precum și cerința obținerii unor rezultate în concordanță cu cel de al doilea principiu al termodinamicii implică de asemenea realizarea condiției (9). Considerațiile precedente conduc la următorul enunț al principiului microreversibilității.

Realizarea stării de echilibru chimic, în cazul reacțiilor reversibile complexe, implică egalitatea vitezelor de desfășurare a reacțiilor elementare directe și inverse la nivelul fiecărei etape intermediare.

La aceleași concluzii se ajunge analizînd o rețea triunghiulară de reacții reversibile de forma [1, 2]:



Din enunțul principiului microreversibilității decurg următoarele consecințe:

— Dacă reacția directă prezintă mai multe etape:

$$A \rightarrow A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow \ldots A_n \rightarrow A_m \rightarrow B,$$

atunci reacția inversă va prezenta aceleași etape, parcurgînd drumul în sens invers:

$$B \rightarrow A_m \rightarrow A_n \ldots \rightarrow A_2 \rightarrow A_1 \rightarrow A.$$

Rezultă că reacția inversă va conduce la formarea acelorași produși intermediari care intervin în decursul reacției directe.

— Dacă un catalizator accelerează o anumită etapă a reacției directe, $A_n \rightarrow A_m$ aceasta va favoriza în egală măsură aceeași etapă din secvența proceselor elementare inverse ($A_m \rightarrow A_n$).

— Dacă viteza de desfășurare a procesului direct este limitată de o anumită etapă $A_n \rightarrow A_m$ viteza procesului direct va fi limitată de etapa lentă inversă $A_m \rightarrow A_n$.

Principiul microreversibilității permite verificarea unor concluzii referitoare la mecanismul de reacție. Astfel, într-o primă analiză s-ar putea presupune că descompunerea termică, reversibilă a amoniacului, conform schemei stoechiometrice:

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_3$$

corespunde unui mecanism elementar bimolecular. Această ipoteză este falsă, deoarece potrivit principiului microreversibilității ar trebui ca reacția inversă să fie elementară. Or, teoria ciocnirilor arată că nu se poate lua în considerare un mecanism tetramolecular, deoarece probabilitatea de ciocnire simultană a patru molecule este practic nulă.

Din cele prezentate rezultă că principiul microreversibilității este un concept teoretic util în descifrarea mecanismului reacțiilor reversibile complexe.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Boudart*, "Kinetics of Chemical processes" Prentice-Hall-Inc. Englewood. Cliffs, New Jersey, 1968, p. 74.
2. *I. G. Murgulescu, E. Segal, Tatiana Oncescu*, „Introducere în Chimia Fizică" vol. II, 2, „Cinetică chimică și cataliză" Ed. Academiei R.S.R., București, 1981, p. 250.
3. *Rodica Vîlcu*, „Termodinamică Chimică", Ed. Tehnică, București, p. 283.

Considérations sur le principe de la microréversibilité dans la cinétique chimique.

On a souligné la nécessité de formuler et d'utiliser le principe de microréversibilité dans l'étude des réactions complexes, opposées.

Les considérations sont fondées sur les lois générales de la cinétique chimique et sur le deuxième principe de la thermodynamique.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

VARIAȚIA IZOTERM— IZOTONĂ A REFRINGENȚEI ELECTROLIȚILOR TERNARI ȘI PRECIZIA REFRACTOMETRIEI INTERFEROMETRICE

SILVIA DANEȘ, VALERIA PETRESCU, FLORIN-EMILIAN DANEȘ

Se prezintă rezultate experimentale interferometrice în sistemul H_2O/KCl/NaCl și corectarea lor pentru 25° și molaritate 1N. Dispersia și împărțirea ei după diferitele surse de erori sînt obținute printr-un procedeu de analiză a variației.

Se deduc relații între valoarea interferometrică sau indicele de refracție și raportul cantităților celor două săruri.

Refringența (indice de refracție) n variază cu compoziția, așa încît refractometria servește la analiza amestecurilor omogene și oferă după Batsanov [1] și Ostwald [2] informații despre structura și proprietățile lor termodinamice.

Interferometria, tehnică refractometrică descrisă de Brătescu [3] și prospecte [4], constă în măsurarea diferenței drumurilor optice din strate egale de probă și etalon și este foarte sensibilă — diferența minimă discriminabilă s_n este 10^{-6}-10^{-7} — fiind utilizabilă la sisteme cu variație slabă (10^{-3}— 10^{-4}) a refringenței cu compoziția, numeroase exemplificări la sticle și gaze apărînd în Nebe [5] și Ioffe [6]. Totuși aplicarea interferometriei la electroliți — mai ales ternari — este restrînsă [7, 8, 9], probabil din cauza unei precizii mult mai mici (în acest caz) decît sensibilitatea : abaterea standard σ_n este 10^{-4} ([6], p. 234).

Anterior s-a emis ipoteza [10] că această discrepanță dintre sensibilitate și precizie poate fi redusă prin introducerea unei corecții de temperatură a refringenței, deoarece ea se datorește combinației nefavorabile a specificului termostatării la interferometru (circulația forțată introduce turbulențe optice, așa încît lichidul băii de termostatare este imobil iar proba și etalonul urmăresc oscilațiile temperaturii atmosferei) cu particularitățile soluțiilor de electroliți (variația pronunțată a refringenței cu temperatura și cu compoziția electrolitului). Pentru verificarea acestei ipoteze, s-a determinat în prezenta lucrare variația refringenței cu proporția dintre săruri în sistemul ternar NaCl/ KCl/ H_2O, corectînd rezultatele pentru aducerea la condiții izoterme (temperatură de referință $t_R = 25°$) și izotone (molaritate totală de referință la 25° : $c_R = 1$ mol/l).

Manuscris primit la data de 10 februarie 1981
* Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări dr. ; Conf. dr. ing., Catedra Chimie fizică

Experimente

Preparare soluții

Compoziția salină x a soluțiilor (proporția cantității de NaCl față de suma sărurilor, în moli) a fost variată într-un număr de $I = 40$ trepte echidistante, la concentrație totală $1\,n$:

$$x = i/40\,; \quad i = 0, 1, 2, \ldots, I\,; \quad I = 40 \tag{1}$$

Numărul de soluții binare, servind atît ca etaloane interferometrice cît și la prepararea soluțiilor ternare, este $J = 2$; aceste soluții de bază au compoziția

$$X = j - 1\,; \quad j = [1, J]\,; \quad J = 2 \tag{2}$$

(așa încît la $j = 1$ corespunde $i = 0$ (KCl pur), iar la $j = 2$ (NaCl pur) — valoarea $i = 40$) și se obțin dizolvînd în apă deionizată de $t_B = 20°$ cantitatea corespunzătoare de sare solidă chimic pură (de umiditate determinată prealabil prin calcinare) în balon cotat. Cele 39 soluții ternare se obțin amestecînd $(I - i)$ ml soluție KCl și i ml soluție NaCl, dozate din microbiurete la $t'_{M,\,i} = 24{,}6 \ldots 25{,}5°$ respectiv la $t''_{M,\,i} = 25{,}6 \ldots 26{,}1°$.

Determinarea valorii interferometrice

Pentru fiecare combinație probă/ etalon au fost aduse la coincidență maximele principale ale figurii fixe și celei mobile, cu lumină albă (lungimea de undă echivalentă $\lambda = 548$ nm — [5] p. 44), în cuvele de lungime $L = 2$ cm ale unui interferometru de interfranjă $H = 30{,}4$ (Rayleigh model L. I. 3 fabricație Carl Zeiss/ Jena) cu etalonul amplasat în stînga pentru $j = 1$ sau în dreapta pentru $j = 2$, în vederea obținerii unor valori pozitive a numărului C de diviziuni interferometrice, citit pe tamburul ce deplasează figura mobilă de interferență.

Toate determinările cu aceleași valori i și j constituie o „serie" formată din $K = 2$ grupe a cîte $M = 2$ determinări individuale, așa încît factorii nealeatori i și j sînt agregați cu doi factori aleatori $k = 1, \ldots, K$ și $m = 1, \ldots, M$ în ierarhia $(i \cap j) \to k \to m$, implicînd $IJKL = 320$ determinări.

Determinările aceleiași grupe se efectuează la aceeași temperatură θ (25,1 ... 28,6°) printr-o nouă aducere la coincidență a sistemelor de benzi, dar între grupele aceleiași serii se schimbă conținutul cuvelor, ca și θ.

Metoda de calcul

Diferența refringențelor probei și etalonului este proporțională cu valoarea interferometrică „redusă" (corespunzînd ordinului zero de coincidență), A :

$$n - n_{et} = (2j - 3)\,A/F \tag{3}$$

unde factorul de transformare $F = HL/\lambda = 1{,}11 \cdot 10^6$ iar A se obţine din valoarea interferometrică „corectată" (după t şi c), B:

$$A = B - gH \tag{4}$$

unde g este ordinul de coincidenţă (ordinul maximului de interferenţă al figurii mobile ce coincide cu maximul de ordinul 0 al figurii fixe) iar B se obţine din valoarea interferometrică citită cu corecţiile D_1 şi D_2 conform [10]:

$$B = C + D_1 + D_2 \tag{5}$$

în care

$$D_1 = F(\alpha'' - \alpha') \cdot |x - X| \cdot [Gc_R(t_B - t_R) + (n_m^2 - 1)(n_m^2 + 2)(\theta - t_R)/(6n_m)] \tag{6}$$

$$D_2 = x(1-x) \cdot \{FGc_R[(S_v'' - S_v')^2 \sqrt{(c_R/2)/(S_v'' + S_v')}/3 + (t_M'' - t_M')(\alpha'' - \alpha')] + K'[(t_M'' - t_B)(\alpha'' - \alpha_s) - (t_M' - t_B)(\alpha' - \alpha_s)]\} \tag{7}$$

unde n_m este refringenţa medie a soluţiilor, G-gradientul de concentraţie dn_m/dc al refringenţei medii, K'-diferenţa valorilor A ale celor două etaloane (determinat $K = 132{,}4$ — vezi mai jos), $\alpha' = 3104 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ şi $\alpha'' = 3224 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ după Harned şi Owen [11] p. 373 sînt dilatabili tăţile termice pentru KCl respectiv NaCl, $\alpha_s = 234 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ dilatabilitatea sticlei, [12] p. 1152 iar S_v'(KCl) şi S_v''(NaCl) sînt, ca şi Φ_v, constante de material în ecuaţia lui Masson a volumului molar aparent V_a al electrolitului dizolvat în apă ($V_a = \Phi_v + S_v\sqrt{c}$); după [11], p. 361, $\Phi_v' = 0{,}02652$ şi $\Phi_v'' = 0{,}0164$ în l/mol, iar $S_v' = 0{,}002327$ şi $S_v'' = 0{,}02153$ în $(l/mol)^{1{,}5}$. Pentru gradientul G, după [10]:

$$G = (n_w^2 + 2)[(n_w^2 - 1)(1{,}5\, S_v c_R^{1/2} - \Phi_v) + R_s(n_w^2 + 2)]/(6n_w)$$

în care refringenţa apei (25°,548 nm) $n_w = 1{,}3333$ după [6], p. 310 iar refracţia molară aparentă a sării dizolvate R_s este, în l/mol, [1], p. 146: 0,0113 (KCl) şi 0,00918 (NaCl). Din (8) rezultă G de 0,01178 (KCl) şi 0,01162 (NaCl), adoptîndu-se media $G = 0{,}0117$ l/mol. Refringenţa medie va fi $n_m = n_w + c_R G = 1{,}345$.

Din (7) rezultă că D_2 este maxim la: $t_M'' = t_M''(\max) = 26{,}1$; $t_M' = t_M'(\min) = 24{,}6$; $x = 0{,}5$. Se obţine $|D_2|(\max) = 0{,}09$ — neglijabil. Relaţia (5) devine

$$B_{ijkm} = C_{ijkm} + |x_i - X_j| \cdot (5{,}096\,\theta_{ijk} - 128{,}18) \tag{9}$$

valorile B astfel obţinute fiind prezentate în tabelul 1, în care se dau de asemenea valorile g (cîte una sau două valori, după serie), obţinute din variaţia $B(x)$ prin procedeul uzual [5], p. 45.

Tabel 1

Valori interferometrice

b_{ijkm} — 10 × valoarea interferometrică corectată după temperatură
g_{ij} — numărul de ordine al benzii. Cînd două benzi sînt prezente concomitent, g_{ij} sînt trecute în ordine crescătoare

i	g_{i1}	b_{i111}	b_{i112}	b_{i121}	b_{i122}	g_{i2}	b_{i211}	b_{i212}	b_{i221}	b_{i222}
0						23	1883	2183	2231	1921
1	0	55	55	44	44	23	2216	1916	2123	1803
2	0	135	135	50	40	23′	2170	1870	2139	1839
3	0	102	112	133	133	23′	1795	2105	1854	2154
4	0	137	147	144	134	2	1792	1782	1774	1774
5	01′	126	436	201	501	2	1730	1720	1804	1794
6	01′	494	204	221	521	2	1734	1734	1721	1721
7	01	533	223	563	253	2	1749	1749	1636	1626
8	01	294	594	593	293	2	1631	1631	1658	1678
9	01	363	663	625	325	2	1580	1590	1651	1631
10	0′1	632	322	654	344	2	1628	1628	1543	1543
11	0′1	691	391	347	647	2	1558	1558	1559	1569
12	1	695	695	717	707	2	1536	1546	1503	1493
13	1	748	758	705	705	1′2	1524	1204	1211	1521
14	1	782	782	764	764	1′2	1493	1193	1446	1146
15	1	822	832	795	785	12	1115	1425	1440	1140
16	1	810	810	822	822	12	1417	1117	1084	1394
17	1	836	846	905	895	12	1019	1319	1374	1064
18	1	925	915	896	898	12′	1041	1351	1037	1337
19	1	957	957	912	912	12′	1281	991	1020	1320
20	1	962	962	976	976	1	962	962	949	959
21	12′	999	1299	999	1299	1	950	960	916	916
22	12′	997	1287	1365	1055	1	916	926	927	927
23	12	1070	1370	1058	1348	1	838	848	917	927
24	12	1092	1402	1377	1067	1	841	841	852	852
25	12	1410	1110	1419	1119	1	829	819	784	794
26	1′2	1479	1179	1112	1442	1	788	788	795	786
27	1′2	1477	1177	1188	1498	1	767	767	745	745
28	2	1518	1528	1554	1574	1	745	755	687	687
29	2	1563	1573	1565	1565	0′1	688	378	392	692
30	2	1587	1587	1655	1645	0′1	343	663	673	363
31	2	1625	1625	1599	1609	01	321	641	627	317
32	2	1654	1644	1690	1680	01	572	272	597	287
33	2	1698	1698	1681	1691	01	275	575	229	519
34	2	1763	1753	1716	1716	01′	536	216	198	498
35	2	1755	1765	1756	1766	01′	175	485	195	495
36	2	1785	1785	1833	1823	0	107	107	165	165
37	23′	1835	2135	2140	1840	0	100	100	87	77
38	23′	2202	1912	1886	2196	0	53	63	96	86
39	23	1897	2197	1908	2218	0	50	60	45	55
40	23	2231	1921	1953	2253					

Rezultate

Efectul factorilor aleatori

Pe ansamblul valorilor interferometrice A, corectate şi apoi reduse cu relaţia (4), se obţine precizia măsurării şi se scindează aceasta pe cauze, prin metodele analizei varianţei [13]. În tabelul 2 se prezintă mediile

Tabelul 2

Variaţia mediilor de grupă şi serie cu compoziţiile probei şi etalonului

i	A_{i11}	A_{i12}	A_{i21}	A_{i22}	A_{i1}	A_{i2}
0	0	0	127,3	131,6	0	129,45
1	5,5	4,4	130,6	120,3	4,95	125,45
2	13,5	4,5	126,0	122,9	9,0	124,45
3	10,7	13,3	119,0	124,4	12,0	121,7
4	14,2	13,9	117,9	116,6	14,05	117,25
5	12,9	19,9	111,7	119,1	16,4	115,4
6	19,7	21,9	112,6	111,3	20,8	111,95
7	22,6	25,6	114,1	102,3	24,1	108,2
8	29,2	29,1	102,3	106,0	29,15	104,15
9	36,1	32,3	97,7	103,3	34,2	100,5
10	32,5	34,7	102,0	93,5	33,6	97,75
12	39,1	40,8	93,3	89,0	39,95	91,15
13	44,9	40,1	90,8	91,0	42,5	90,9
14	47,8	46,0	88,7	84,0	46,9	86,35
15	52,3	48,6	81,4	83,4	50,45	82,4
16	50,6	51,8	81,1	78,3	51,2	79,7
17	53,7	59,6	71,3	76,3	56,65	73,8
18	61,6	59,2	74,0	73,1	60,4	73,55
19	65,3	60,8	68,0	71,4	63,05	69,7
20	65,8	67,2	65,8	65,0	66,5	65,4
21	69,3	69,3	65,1	61,2	69,3	63,15
22	68,6	75,4	61,7	62,3	72,0	62,0
23	76,4	74,7	53,9	61,8	75,55	57,85
24	79,1	76,6	53,7	54,8	77,85	54,25
25	80,4	81,3	52,0	48,5	80,85	50,25
26	87,3	82,1	48,4	48,7	84,7	48,55
27	87,1	88,7	46,3	44,1	87,9	45,2
28	91,5	95,6	44,6	38,3	93,55	41,45
29	96,0	95,7	38,1	39,0	95,85	38,55
30	97,9	104,2	35,1	36,6	101,05	35,85
31	101,7	99,6	32,9	32,0	100,65	32,45
32	104,1	107,7	27,0	29,0	105,9	28,0
33	109,0	107,8	27,3	22,2	108,4	24,75
34	115,0	110,8	22,4	19,6	112,9	21,0
35	115,2	115,3	17,8	19,3	115,25	18,55
36	117,7	122,0	10,7	16,5	119,85	13,6
37	122,5	123,0	10,0	8,2	122,75	9,1
38	129,7	128,1	5,8	9,1	128,9	7,45
39	128,7	130,3	5,5	5,0	129,5	5,25
40	131,6	134,3	0	0	132,95	0

pe grupă A_{ijk} şi mediile pe serie A_{ij}

$$A_{ijk} = M^{-1}\sum_{m=1}^{M} A_{ijkm} \qquad (10\ a)$$

$$A_{ij} = K^{-1}\sum_{k=1}^{K} A_{ijk} \qquad (10\ b)$$

iar sumele pătratelor abaterilor de la medie, pentru factorul m respectiv k, sînt:

$$S_M = \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=1}^{J}\sum_{k=1}^{K}\sum_{m=1}^{M} (A_{ijkm} - A_{ijk})^2 = 25{,}71 \qquad (11\ a)$$

$$S_K = \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=1}^{J}\sum_{k=1}^{K} (A_{ijk} - A_{ij})^2 = 299{,}36 \qquad (11\ b)$$

Numerele de grade de libertate respective sînt:

$$f_M = IJK(M-1) - 1 = 159 \tag{12 a}$$

(deoarece din A_{ijkm} s-a obţinut deja o constantă — valoarea H, ca medie a diferenţelor $|A_{ijk1} - A_{ijk2}|$ care depăşesc 15 diviziuni interferometrice) şi

$$f_M = IJ(K-1) = 80 \tag{12 b}$$

iar dispersiile (patratele abaterilor standard) sînt evaluate prin:

$$\sigma_M^2 = S_M/f_M\,; \qquad \sigma_K^2 = S_K/f_K \tag{13}$$

din relaţiile (13) rezultînd $\sigma_M^2 = 0{,}162$ şi $\sigma_K^2 = 3{,}74$.

Cauzele variaţiei valorilor A pot rezida în: sensibilitatea citirii (abaterea standard σ_s), erori de aducere la coincidenţă a sistemelor de benzi (abatere standard σ_c) şi erori de manipulare a soluţiilor (variaţii ale concentraţiei la umplerea cuvelor, prin evaporări etc) care — împreună cu imperfecţia corecţiei de temperatură — sînt încadrate în abaterea standard $\sigma_{m,t}$.

Întrucît sensibilitatea citirii este $2a = 1$, rezultă dispersia sensibilităţii:

$$\sigma_s^2 = \int_{-a}^{a} y^2\,dy \Big/ \int_{-a}^{a} dy = a^2/3 \tag{14}$$

de unde $\sigma_s^2 = 1/12 = 0{,}083$. Din relaţia

$$\sigma_M^2 = \sigma_s^2 + \sigma_c^2 \tag{15}$$

rezultă dispersia coincidenţei $\sigma_c^2 = 0{,}162 - 0{,}083 = 0{,}079$ iar din

$$\sigma_K^2 = \sigma_M^2/K + \sigma_{mt}^2 \tag{16}$$

se obţine la ultima sursă de erori dispersia $\sigma_{mt}^2 = 3{,}74 - 0{,}162/2 = 3{,}66$.

Dispersia totală a valorii interferometrice per determinare este

$$\sigma_A^2 = \sigma_s^2 + \sigma_c^2 + \sigma_{mt}^2 \tag{17}$$

obţinîndu-se $\sigma_A^2 = 0{,}083 + 0{,}079 + 3{,}66 = 3{,}82$, cu ponderi ale surselor de erori de 2% (s), 2% (2) şi respectiv 96% ($m + t$). Pentru refringenţă, abaterea standard σ_n per determinare va fi:

$$\sigma_n = \sigma_A/F \tag{18}$$

de unde $\sigma_n = \sqrt{3{,}82}/(1{,}11 \cdot 10^6) = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Dependența de compoziție a valorii interferometrice reduse

Presupunînd că refringența variază liniar cu concentrația, rezultă o valoare „teoretică" a_{ij} a mărimii reduse A_{ij} dată de:

$$a_{ij} = K' | x_i - X_j | \tag{19}$$

constanta K' fiind obținută prin analiză regresională [14]:

$$K' = S'/S'' \tag{20}$$

în care

$$S' = \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=0}^{J} | x_i - X_j | \cdot A_{ij} = 3665{,}06875 \tag{21 a}$$

$$S'' = \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=0}^{J} (x_i - X_j)^2 = 27{,}675 \tag{21 b}$$

de unde o diferență interferometrică a soluțiilor pure $K' = 132{,}43229$.

Suma pătratelor abaterilor relației (19) față de datele experimentale:

$$S_L = \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=0}^{J} [K' | x_i - X_j | - A_{ij}]^2 = 187{,}36 \tag{22}$$

iar numărul de grade de libertate al sumei este $f_L = IJ - 1 = 79$, de unde dispersia abaterilor de la liniaritate:

$$\sigma_L^2 = S_L/f_L \tag{23}$$

sau $\sigma_L^2 = 187{,}36/79 = 2{,}37$. Termenul de comparație pentru σ_L^2 este σ_E^2 — dispersia intraserie a mediilor A_{ij}:

$$\sigma_E^2 = \sigma_K^2/K \tag{24}$$

cu valoarea $\sigma_E^2 = 3{,}74/2 = 1{,}87$ la un număr de grade de libertate $f_E = IJ = 80$. Raportul Fisher experimental va fi:

$$R_e = (\sigma_L/\sigma_E)^2 \tag{25}$$

dînd $R_e = 2{,}37/1{,}87 = 1{,}27$ în timp ce valoarea teoretică corespunzătoare $R_t(p, f_L, f_E)$ va fi la un nivel de încredere $p = 95\%$, conform tabelului [14], p. 40: $R_t(0{,}95; 79; 80) = 1{,}45$. Deoarece $R_t > R_e$, abaterile de la liniaritate sînt nesemnificative.

Dispersia $\sigma_{K'}^2$ a constantei K' se obține din relația:

$$\sigma_{K'}^2 = \sigma_L^2 \sum_{i=0}^{I}\sum_{j=1}^{J} (\partial K'/\partial A_{ij})^2 \tag{26 a}$$

din care se obține, după substituirea K' din (20) și derivare:

$$\sigma_{K'}^2 = \sigma_L^2/S'' \tag{26 b}$$

sau $\sigma_{K'} = (2{,}37/27{,}675)^{0{,}5} = 0{,}293$. La 95% nivel de încredere şi cu 79 grade de libertate, coeficientul Student din tabela [14], p. 42 este $t_{St,K'}(p, f_2) = t_{St}(0{,}95\,;\ 79) = 1{,}996$ iar semiintervalul de încredere pentru K' este:

$$\delta_{K'} = t_{St,K'}\sigma_{K'} \tag{27}$$

sau $\delta_{K'} = 1{,}996 \cdot 0{,}0293 = 0{,}595$ iar

$$K' = \overline{K}' \pm \delta_{K'} = 132{,}43 \pm 0{,}60.$$

Se obţine de aici:

$$dn/dx = K'/F = 132{,}43/(1{,}22 \cdot 10^6) = 1{,}194 \cdot 10^{-5}$$

aşa încît dependenţa căutată a refringenţei de compoziţie este:

$$n\,(x) = n\,(0) + 0{,}00001194\ x \tag{28}$$

unde $n\,(0)$ se referă la soluţia de KCl pură iar $n\,(x)$ — la o soluţie ternară cu raport NaCl : KCl $= x : (1 - x)$, ambele soluţii la 25° şi avînd molaritatea totală (definită la 25°) de 1 mol/l.

Dependenţa compoziţiei de valoarea interferometrică citită

În scopuri analitice este necesară transformarea dependenţelor $B\,(C, x)$, $g\,(x)$, $A\,(B, g)$ şi $A\,(x)$ într-o dependenţă directă a lui x de variabila C (valoare interferometrică citită) şi de temperaturile: t_B (care în cazul determinării analitice reprezintă temperatura la care salinitatea totală c_R este egală pentru etalon şi probă, de exemplu temperatura la care prin schimb ionic este generată soluţia etalon din soluţia probă), t_R (de referinţă) şi θ (a citirii interferometrice).

Introducînd notaţia:

$$y = (2j - 3)\,(x - X) \tag{29}$$

şi observînd că $|x - X| = y$, relaţia (19) devine, considerînd abaterile de la liniaritate neglijabile şi deci $a = A$:

$$A = K'y \tag{30}$$

iar relaţia (5), în care se neglijează D_2 şi se înlocuieşte D_1 din (6), devine:

$$B = C + y\tau \tag{31}$$

unde, adoptînd $t_R = \theta$:

$$\tau = FGc_R(t_B - \theta)\,(\alpha'' - \alpha') \tag{32}$$

în care α'', α' şi celelalte mărimi necesare obţinerii lui G cu relaţia (8) se referă la temperatura θ şi se obţin ca în [15].

Eliminînd A și B între relațiile (4, 30, 31) rezultă:

$$(K' - \tau)y + gH = C \tag{33}$$

Din datele tabelului 1 se observă că zonele de ambiguitate (cu două valori g pentru o serie $i \cap j$ dată) au centrele la $i = 8$ și $i = 24$ dacă $j = 1$, respectiv la $i = 16$ și $i = 32$ dacă $j = 2$, lățimea benzii, u, fiind 16 în coordonata i respectiv $16/I = 0{,}4$ în coordonata x sau $y : u = 0{,}4$. Pentru o bandă dată (cu g = constant) se poate admite o prelungire, dincolo de locul de salt inferior $y' = (g - 1/2)u$ sau de cel superior $y'' = (g + 1/2)\,u$, cu $H/2$, deci relația (33) devine:

$$[(K' - \tau)u + H]\,(g - 1/2) < C < [(K' - \tau)u + H] \cdot (g + 1/2)$$

sau, după divizare prin $[(K' - \tau)u + H]$ și adunare cu 1/2:

$$g < 1/2 + C/[(K' - \tau)u + H] < g + 1$$

de unde

$$g = \text{ent}\ \{1/2 + C/[(K - \tau)u + H)]\} \tag{34}$$

iar eliminarea g între relațiile (33, 34) duce la

$$y = \{C - H\ \text{ent}\ [1/2 + C/(K'u + H - \tau u)]\}/(K' - \tau) \tag{35}$$

unde (ent Z) este partea întreagă a numărului Z.
Eliminînd j, y între relațiile (2, 29, 35) se obține:

$$x = X + (1 - 2X)\{C - H\ \text{ent}\ [1/2 + C/(K'u + H - \tau u)]/(K' - \tau) \tag{36}$$

reprezentînd dependența $x\,(C)$ căutată. La $L = 2$ cm (deci $F = 1{,}11 \cdot 10^6$), pentru $c_R = 1$ mol/l, $t_R = \theta = 25°$ și $t_B = 20°$ (cînd $G = 0{,}0117$ l/mol) rezultă $\tau = -0{,}78$; cum $u = 4/10$, $K' = 13243/100$ iar $H = 304/10$, relația (36) devine:

$$x = X + (1 - 2X)\ [0{,}0075069\ C - 0{,}22821\ \text{ent}\ (0{,}5 + 0{,}0119497\ C)] \tag{37}$$

Discuție

1. Precizia determinării interferometrice a proporției x de NaCl exprimate în procente, va fi, în metoda cu $J = 2$ etaloane la efectuarea a K grupe de M determinări pentru fiecare etalon:

$$\sigma_{x\%} = (100/K')[(M\sigma_{mt}^2 + \sigma_s^2 + \sigma_c^2)/(2MK)]^{1/2} =$$

$$[(1{,}043 + 0{,}046/M)/K]^{1/2} \tag{38}$$

Intervalul de încredere se poate obţine analog cu cel din (27) :

$$\delta_{x\%} = \sigma_{x\%} t_x(P, \nu) \tag{39}$$

în care (avînd în vedere că eroarea provine în special din sursa σ_{mt} şi că există 2 K grupe) : $\nu \cong 2K - 1$.

Pentru grade de încredere de 95% şi 90%, relaţiile (38, 39), în care t_x este dat de tabelele [14], p. 42, duc pentru grupe de 2 determinări ($y = 2$), în funcţie de numărul de grupe K din serie, la intervalele de încredere din tabelul 3.

Tabel 3

Semintervale de încredere la determinarea interferometrică a compoziţiei saline în sistemul NACl/KCl/H_2O

$M = 2$ citiri în grupă ; $j = 2$ etaloane ; 1 mol/l, 25[

Nr. grupe în serie, K	2	3	4	5	6
δ_x la $p = 90\%$	1,72	1,20	0,98	0,85	0,76
δ_x la $p = 95\%$	2,85	1,53	1,22	1,04	0,93

2. Rezultatele de mai sus sînt valabile desigur în sistemul considerat, la $c = 1$ mol/l, $L = 2$ cm. Utilizînd cuve mai lungi, sau în soluţii mai concentrate, este de prevăzut o creştere importantă a preciziei relative, în timp ce trecerea la un sistem cu proprietăţi termice şi optice (α, R_s) mai puţin bine cunoscute va reduce precizia, în special pentru oscilaţii mari ale temperaturii laboratorului. În multe sisteme saline gradientul dn/dc este de acelaşi ordin de mărime (faţă de 0,0117 l/mol pentru NaCl şi KCl, se mai obţin valori ca : 0,0151 (KBr sau NH_4NO_3) şi 0,0152 (NaBr)) aşa încît sînt de aşteptat precizii de acelaşi ordin de mărime, cel puţin pentru electroliţi de acelaşi tip de sarcină.

3. În absenţa corecţiei de temperatură, precizia determinării analitice a proporţiei x de NaCl scade foarte mult. În determinările prezentate în lucrarea de faţă, pentru care abaterea medie pătratică a temperaturilor faţă de valoarea de referinţă (25°) a fost de 2,3 K, abaterea standard a indicilor de refracţie obţinuţi din valori interferometrice necorectate a fost de, $7{,}5 \cdot 10^{-6}$, deci de patru ori mai mare decît abaterea standard de $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ obţinută după introducerea corecţiei de temperatură.

Concluzii

1. Introducerea unei corecţii după temperatură a valorii interferometrice citite permite o îmbunătăţire importantă a preciziei determinării refringenţei. Pentru sistemul NaCl/ KCl/ H_2O, la 25°, salinitate totală 1 mol/l şi oscilaţii ale temperaturii de 2,2° (în medie pătratică) s-a obţinut cu cuvele de 2 cm ale unui interferometru de tip Rayleigh (model comercial L. I 3 fabricaţie Carl Zeiss/ Jena) în lumină albă o abatere standard de $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ a refringenţei, de ordinul de mărime al sensibilităţii citirii (care este $0{,}9 \cdot 10^{-6}$), în timp ce dacă nu se introduce corecţia de temperatură abaterea standard este mult mai mare : $7{,}5 \cdot 10^{-6}$.

2. În sistemul studiat s-a stabilit prin analiză dispersională că sursele varianței — pătratul abaterii standard — sînt în proporție de cîte 2% erori datorită sensibilității și datorită aducerii imperfecte la coincidență a maximelor de interferență mobile cu cele fixe, în timp ce 96% din varianța totală se datorește variației concentrației soluțiilor în timpul păstrării și manipulării, sau măsurării și egalării imperfecte a temperaturilor, sau imperfecțiunilor formulelor de corectare a temperaturii. În consecință, ameliorarea în continuare a preciziei se poate obține prin introducerea corecției pentru variația de concentrație la manipulare, adaptarea unor eventuale măsuri de reducere a acestei variații și a diferențelor de temperatură dintre cele două soluții sau introducerea unor termeni de ordinul 2 în corecția pentru variația refringenței cu temperatura.

3. Variația totală a refringenței cu proporția celor două săruri în secțiunea isotonă 1 mol/l este în sistemul considerat de $1{,}19 \cdot 10^{-4}$, variația echivalînd cu cea produsă de o modificare de 1% a salinității (deoarece gradientul dn/dc al refringenței cu salinitatea este de 0,0117 l/mol). De aceea la determinarea refractometrică a proporției celor două săruri este indispensabil să se folosească două etaloane (NaCl pur, KCl pur) obținute din însăși soluția de analizat, de exemplu prin schimb ionic.

4. Determinarea analitică a compoziției saline pe cale interferometrică este facilitată de faptul că dependența refringență — compoziție este liniară. Pentru un semiinterval de încredere de 1% în determinarea compoziției este nevoie de 3—5 serii (după nivelul de încredere : 90 sau 95%) de două citiri, cu două etaloane.

Concluziile de la punctele 1—4 sînt valabile în mare măsură pentru majoritatea sistemelor saline ternare de același tip ionic.

BIBLIOGRAFIE

1. *Batsanov, S. S.*, Strukturnaya refraktometriya, Izd. Moskow. Univ., Moscova, 1959.
2. *Ostwald, W.*, Volumchemische Studien über Afinität, Geest u. Portig Vlg., Leipzig, 1966.
3. *Brătescu, G.*, Interferometrie aplicată, Ed. tehnică, București, 1963.
4. V.E.B. CARL ZEISS/ JENA, Laborinterferometer L. I. 3 — Gebrauchsanweisungen, Carl Zeiss Vlg., Jena, 1976.
5. *Nebe, W.*, Analytische Interferometrie, Geest u. Portig Vlg., Leipzig, 1970.
6. *Ioffe, B. V.*, Refraktom etricheskie metody, khimii 2oe izd., Izd. Khimiya, Leningrad, 1974.
7. *Kirichenko, G. S., Makalets, B. I.*, Zav. Lab., *34*, 1968, p. 846.
8. *Orlowsky, F., Schleiphake, D.*, Zucker, *23*, 1970, p. 285.
9. *Gode, G. K. și Klyaviniya*, L. A., Uch. zap. Latv. Univ., *117*, 1970, p. 95.
10. *Danes, S., Danes, F. E., Petrescu*, V., Bul. Inst. Politehnic București, ser. chim-met., sub tipar.
11. *Harned, H. Owen, B.*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3rd ed., Reinhold Publ. Co., New York, 1958.

12. Manualul inginerului chimist, vol. 2, ed. 1, Ed. tehnică, Bucureşti, 1953, p. 1152.

13. *Snedecor, G.*, Statistical Methods, 5th ed., Iowa State Univ. Press, Ames, Iowa, USA, 1965, cap. 10.

14. Mathématiques et statistique, 7e éd., Ciba — Geigy S.A., Bâle, 1973.

15. *Danes, S., Danes, F.-E.*, Bul. Inst. Politehnic Bucureşti, ser. chim.-met., *43*, 1981.

Isothermal — Isotonic Variation of Refringence of Ternar Electrolyte and Precision the Interferometric Refractometry

Experimental interferometric results for the system $H_2O/KCl/NaCl$ are presented and corrected to 1N molarity and to 25°. The dispersion and its partition after the different error sources are obtained by an ANOVA procedure. Relationships are developed between interferometric value or refractive index and ratio of the amounts of both salts.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 543.6
541.12
546.18

MACROKINETICAL PROCESS OF NITRIQUE ATTACK ON THE PHOSPHATICAL ROCK

S. LANYI, CRISTINA HAJDU, IRINA CONSTANTINESCU
I. CONSTANTINESCU *

This paper presents, in an original conception, the way of representation of the kinetical data, as kinetical maps, these replacing succesfully the applications of the kinetical equations supplimentary, the advantage of the view of the physical sense of the correlations.

The methodology of the determination of the kinetical maps based on experimental data of laboratory, in a macrostructural view is presented by an example applied in the case of a disaggregation process with nitrique acid of a phosphorite.

The modelation of the reactors solid-liquid, especially those of the acid disaggregation of the phosphatical ores, is one of the bases of the design.

In the specially literature, there are presented different models, for the reaction solid-liquid, including also the reaction of disaggregation (for example, the model with the middle in contraction). But these physical models, present the disadvantage that begin from some ideal principle as the particles are spheric, their size is identical, uniform porousity etc, that's why there are great differences between the results of the model and the experimental ones.

At the same time, there are also tests of macrokinetical modelation which consist of the extension of the valability of the kinetical equation of one phase of the process (for example, the diffusion), considered as the phase which determines the rate in the process. The non-concordance of these models is due to the fact that, even in the case when there is a phase determining the rate the nonhomogeneous structure of the real solid reactants makes impossible the unitary characterisation of them by the physical constants requested by the model (for example, the diffusion coefficient).

In order to eliminate all these disadvantages, it is elaborated the macrokinetical model on experimental data, of the solid-liquid processes, which is presented in this paper, for the example of the disaggregation reaction of a phosphorite with nitrique acid.

Manuscript received 7 November 1980
* Lecturer; Assistant; Lecturer dr. eng.; Prof. dr. eng., Chair of Anorganic Chemistry

The macrokinetical model is based on the process rate had in view on a macrostructural scale, being the variation in time of the phosphorus concentration in liquid phase (expressed as mols $P_2O_5/m^3 \cdot sec$), in the volume of the reaction. This macrokinetical rate will be determined by only two independent parameters of the process: the temperature and the time from the moment of the phases' contact, all others parameters being initial data of the problem: the nature and the granulometry of the phosphatical ore, the concentration of the attack acids, the reactants ratio etc.

It defines as macrostructural element, a volume of the reaction mass which has all the system characteristics, point of view of the phase included, and where the continuous phase (liquid phase) may be considered of a constant concentration, the macrostructural unity being the least macrostructural element, in this case, the minimum volume of reactants in which the initial granulometric repartition of the solid phase has the same distribution curve as in the whole reactor.

It defines the age of the macrostructural element, the time from the moment of the contact of the phases.

It may affirme that any reactor is made of a fix number of macrostructural unities, these being, in principle, identical as source, the differences appearing of the phases composition and of the granulometry of the solid phase only due to the differences of the age.

Practically, the model of work of a reactor with complexe circullation, will result from the hydrodynamic model of this by simulation of the way traversing by the macrostructural elements which make the reactor volume from the entrance of the reactants to the exit of the reaction mixture.

The behavior of the macrostructural element, in time, is the defined exactly by the correlation of the parameter-time — and of the parameter-temperature — (independant parameters of the process) with the macrokinetical rate of the process by a macro-kinetical relation like:

$$r = f_1(t, \tau) \tag{1}$$

or using instead of the life of the macrostructural unity, a parameter determined by this — the attack efficiency.

$$r = f_2(t, \eta) \tag{2}$$

(The attack efficiency — η — is defined as the ratio between the phosphorus concentration in the liquid phase at the moment τ and the maximum concentration of this at the end of the process).

To express this relationship, it proposes a graphical form of representation called k i n e t i c a l m a p (see fig. 1 and fig. 2) made of the level curves of the variation surface of the rate with the parameters at constant values which result from the initial data. The kinetical map is, essentially, the same function as the macrokinetical equations (the relationship (1) or (2)), associating to the values of the independant parameters

(t and τ or t and η) a value well determined of the process which offers supplimentary the advantage of the view of the correlation, translating in an accesible form the physical sens of the variations too.

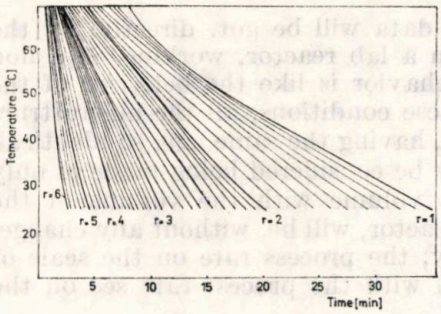


Fig. 1. The kineti, cal map of the nitrique attack of a phosphorite in temperature — life of the macrostructural unity ($t = f^r(\tau)$).

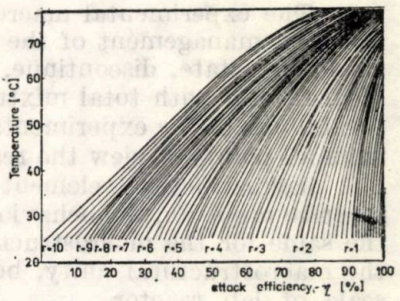


Fig. 2. The kinetical map of the nitrique attack of a phosphorite in temperature — attack efficiency ($t = f^r(\eta)$)

In order to describe the form of the correlation represented by the kinetical map, it adopts:

$$t = f_2^r(\tau) \tag{3}$$

or

$$t = f_4^r(\eta) \tag{4}$$

where f^r is the function f at different constant values of the parameters r.

The kinetical map is, in fact, a graphical imagine of the matrix $r\,(i, j)$ or $r\,(i, k)$, where i, j and k are the indexes determinated, respectiv, by the temperature $t\,(i)$, by the life of the macrostructural unity (j) and by the attack efficiency $\eta(k)$.

If the kinetical map characteristical for the initial data done, is found, the modelation of the work of the reactors becomes possible with the condition of the knowledge of the flow equations and by the help of the bilan equations expressed on macrostructural elements based on the macrokinetical rate.

Now, the problem is to determine the function of the macrokinetical rate (1) or (2) based on experimental data of laboratory.

For the valability of the rate data concerning the macrostructural element got from experimental determinations of laboratory, it must respect the main condition of the identity of the movement between the solid phase and the liquid phase in the macrostructural unity of the laboratory and the unity of the reactor whose work is proposed to be modelate. This condition is satisfied, in principle, by the equality of the values of the similarity criterion adecquate. The experimental determinations

of laboratory, will be managed, certainly, with the respect of the identity of the initial data, the nature and the granulometry of the ore, the concentration of the acid used, the ratio between the reactants etc, all of these being characteristical to the macrokinetical data got, so it was shown.

The experimental macrokinetical data will be got, directly, by the isotherm management of the process in a lab reactor, working, in a non stationary state, discontinue, whose behavior is like the behavior of the ideal reactor with total mixture. In these conditions, all the macrostructural unitis of the experimental reactor, having the same age, so identical, from all points of view the reactor may be considered being made of only one macrostructural element equal in volume with the volume of the reaction mass. So, the behavior of the reactor, will be, without any change, the same for the macrostructural unity, the process rate on the scale of the macrostructural unity, being equal with the process rate see on the scale of lab reactor.

The experimental data necessary and sufficient in the same time, to get the macrokinetical data, are those from the function of variation in time of the phosphorus concentration in liquid phase (y) for different values of the temperature

$$y = f_5(\tau) \tag{5}$$

which is represented graphically in fig. 3.

The attack efficiency being a size proportional with the concentration of the liquid phase ((6)):

$$\eta(\tau) = \frac{y(\tau)}{y(\infty)} \tag{6}$$

will be represented in the same diagram on an adecquate modulus.

The function of variation in time of the process rate expressed by relation (1), will be got by derivating in time, the function of variation of the concentration of the liquid phase expressed by the relation (5).

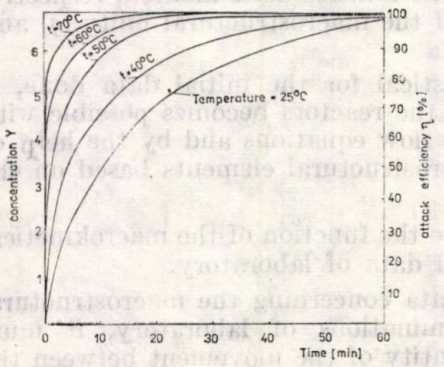


Fig. 3. The variation in time of the phosphorus concentration in liquid phase (experimental data)

The derivate will be done, either numerical by the aproximation of the curves of fig. 3 with equations of regress, either graphically, getting the curves of the diagram fig. 4. Correlating the data of the diagrams repre-

sented in fig. 3 and fig. 4, it gets, by eliminating the parameter time, the values of the function of variation of the process rate in the macrostructural unity with the efficiency, for different values of the temperature

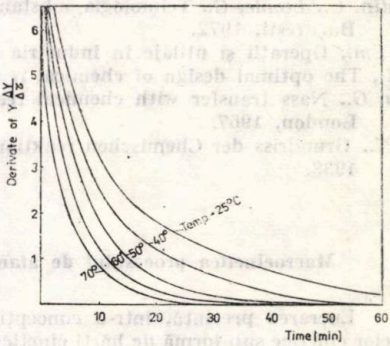


Fig. 4. The variation in time of the process rate at different temperature (the derivate of the function of the diagram fig. 3)

(expressed by the relation (7)), whose graphical imagine is the diagrams of fig. 5.

$$r = f_2^t(\eta) \tag{7}$$

The function expressed by the relation (7) has all the elements necessair to rise the kinetical map (see fig. 1), in $t-\tau$, the kinetical map in $t-\eta$ (see fig. 2), using by the help of the diagram of fig. 4.

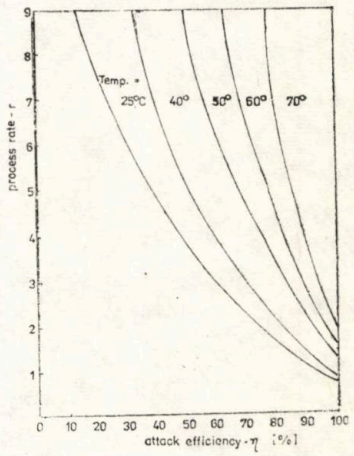


Fig. 5. The variation of the process rate in the macrostructural unity with the attack efficiency at different values of the temperature

For the calcules which will be done by the help of the computer, the data of the kinetical map will be wrotten as the matrix $r(i, j)$ or $r(i, k)$ presented sooner, the size of the matrix determining, at last, the precision of the calcules.

The methodology elaborated presented in this paper, will be used, in principle, for any chemical process or even physical, of dissolvation of a solid in a liquid medium, to bring the macrokinetical relation as a graphical form called kinetical map, applied at the modelation of the process, to design reactors, or to optimize their work.

REFERENCES

1. *Levemspiel, O.*, Tehnica reacţiilor în ingineria chimică (trad. din limba engleză), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
2. *Constantin, C., Leonte, C.*, Tehnologia substanţelor anorganice Ed. Didactică şi pedagogică Bucureşti, 1972.
3. *Bratu, Em.*, Operaţii şi utilaje în industria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
4. *Aris, R.*, The optimal design of chemical reactors, Academic press, New York, 1951.
5. *Astarita, G.*, Nass transfer with chemical reaction, Elsevier Publishing Cmp. New York London, 1967.
6. *Brotz, N.*, Grundriss der Chemischen reaktionstechnik, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergati, 1938.

Macrocinetica procesului de atac nitric asupra rocii fosfatice

Lucrarea prezintă, într-o concepţie originală, modul de reprezentare a datelor cinetice sub formă de hărţi cinetice, acestea înlocuind cu succes aplicarea ecuaţiilor cinetice, oferind suplimentar, avantajul vizualizării sensului fizic al corelaţiilor.

Metodologia determinării hărţilor cinetice pe bază de date experimentale de laborator într-o viziune macrostructurală este prezentată printr-un exemplu aplicat în cazul procesului de dezagregare cu acid azotic a unei fosforite.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. z.: 546.733.732.04: 541.12

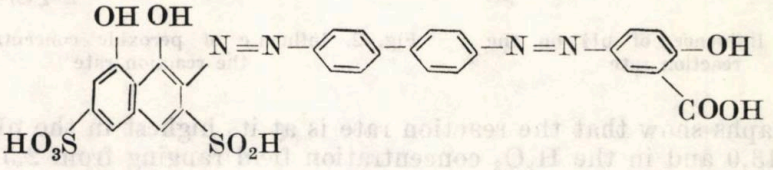
KINETIC DETERMINATION OF COBALT TRACES

D. COSTACHE, GEORGETA COSTACHE *

Based on the catalytic effect of cobalt on the oxidizing reactions, one has established dosing methods of the cobalt. The authors have later found a new class of substances, namely azoderivatives presenting a hydroxyl group, in ortho positions towards the azo group, the oxidizing reaction of wihich hydrogen peroxide in influenced by the presence of cobalt traces.

It is well known in the speciality literature that organic substances having two hydroxyls on ortho position lead, in alkaline medium and under the influence of peroxide, colourless products, and that the rate of these reactions is influenced by the presence of cobalt traces. Based on the catalytic effect of cobalt on the above mentioned oxidizing reactions, one has established dosing methods of the cobalt. Some of them are mentioned in [1—5]. We have later found a new class of substances, namely azoderivatives presenting a hydroxyl group in ortho position towards the azo group, the oxidizing reaction of which hydrogen peroxide is influenced by the presence of cobalt traces [6—11].

The present paper carries on this study, the reactive used being of the same above mentioned class, and known as acid 4-hidroxy-3 carboxy-fenilazo-4', 4'' biphenylenazo-2''' cromotropic.



Experimental

Reactives: The reacting solution was obtained by solving in water (0,020%). The peroxide by diluting hydrogen peroxide had 7,5% concentration. The alkaline medium of the reaction was obtained by using a solution of sodium hydroxide 1 N. The cobalt solution was obtained solving spectrally pure metallic cobalt in weak sulphuric acid. For all solution bidistilled water was used.

Apparatus: The reaction rate was measured spectrophotometrically, by watching the variation in time of the optical density of the reaction mixture at Py Unicam-800 spectrophotometer, and a wavelength of $\lambda = 533$ nm.

* Manuscript received 11 March 1980
Lecturer, Chair of Physical Chemistry; Assistant, Chair of Metallurgy.

Working method: The reaction mixture was prepared in 25 cm^3 flasks, adding the constituent parts in the following order: organic reactives, buffer solution, peroxide, varied quantities of cobalt so that, after bringing to mark, we had the following concentrations in the reacting medium:

Organic reactiv — $1.6 \cdot 10^{-5} g/cm^3$
Peroxide — $3 \cdot 10^{-3} g/cm^3$
Cobalt — 2.73×10^{-9} g Co/cm^3 — 27.30×10^{-9} g Co/cm^3

With a view to establishing optimum reaction conditions, some preliminary determinations have been made: the influence of the pH, of the hydrogen peroxide's concentration, and so on. Tne influence of the pH on the reaction rate is given in figure 1.

The influence of hydrogen peroxide on the reaction rate is shown in figure 2.

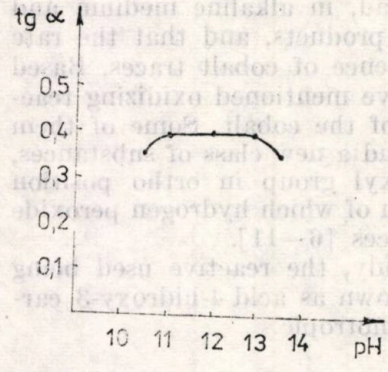


Fig. 1. Influence of pH on the reaction rate

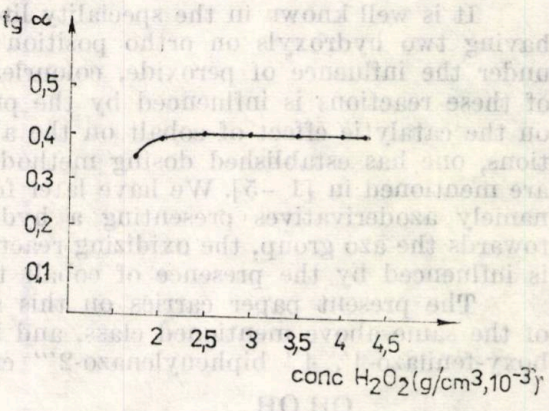


Fig. 2. Influen e of peroxide concentration on the reaction rate

The graphs show that the reaction rate is at its highest in the pH range 11,0—13,0 and in the H_2O_2 concentration field ranging from 2.5×10^3g H_2O_2/cm^3 to 4.5×10^3 gH_2O_2/cm^3.

Discussions

The order of reaction is most important for the application of the corresponding kinetic relationships.

The reaction order was established by the method of fractionation time and the graphic method. Experimental results show that we are confronted with reactions well described by order one relationships.

This seems natural if we take into consideration the fact that cobalt is a catalyst (therefore not entering the kinetic reaction order) and the concentration of the peroxide is so high as compared to that of the reactive, that from a practical point of view it is considered constant. One can thus state that the reaction is pseudomonomolecular in regard to the concentration of the organic reactive.

The reaction rate for order one reactions is expressed by:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \tag{1}$$

After integration and binding the concentration of the reactive to the optical density of the medium by means of Lambert-Beer's relationship, we obtain :

$$\ln D = \ln D_0 - kt \tag{2}$$

We have observed the variation of optical density of the reaction mixture for 20 minutes.

Representing graphically these values in semilogarithmic coordinate, we obtain figure 3.

The results will lead us, according to relationship (2) to straight lines, which differ from one another by their angle with the abscissa.

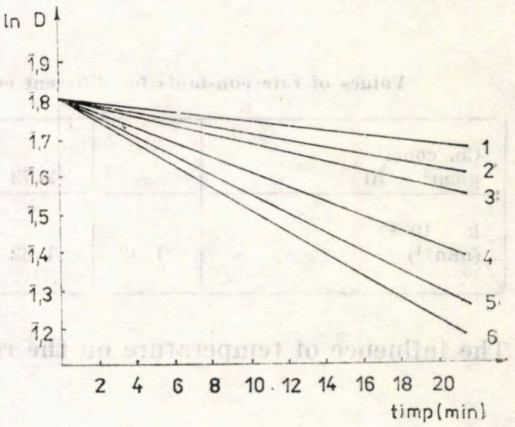


Fig. 3. Variation of 1n D versus time
(1) uncatalytic reaction ;
2) 2.73×10^{-9}g Co/cm³ ;
(3) 5.46×10^{-9} gCo/cm³ ;
(4) 13.65×10^{-9} g Co/cm³ ;
(5) 21.84×10^{-9} g Co/cm³ ;
(6) 27.30×10^{-9} g Co/cm³

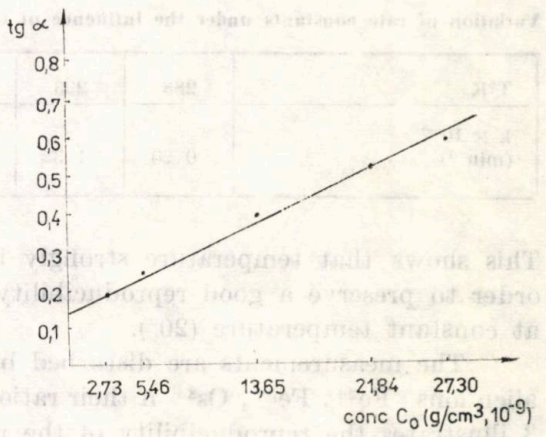


Fig. 4. Variation of tg α value versus cobalt concentration

We have adopted the "tangent variant" which consist in the measurement of these lines angles and the representing of the corresponding tangents versus the cobalt concentration, as in graph 4.

This is the ganging graph, by means of which one determines the cobalt concentration in the case of an unknown sample, after having worked by the same method.

We have established the values of the rate constants for catalytic and uncatalytic reactions according to relationship

$$k = 2.303 \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1} \tag{3}$$

We have represented these values versus the cobalt concentration (table 1), obtaining a new standard graph, that compared to graph 4 has the advantage of being quicker.

Table 1

Values of rate constants for different concentrations of catalyser (298 K)

Co. conc. g/cm^3 × 10	—	2.73	5.46	13.65	21.48	27.30
k × 10^{-2} (min^{-1})	1.49	1.82	2.53	4.60	5.98	6.14

The influence of temperature on the reaction rate is shown in table 2.

Table 2

Variation of rate constants under the influence of temperature (for 2.73 × 10 g Co/cm)

T°K	288	233	298	303	308	313
k × 10^{-2} (min^{-1})	0.90	1.32	1.82	2.72	3.85	5.73

This shows that temperature strongly influences the reaction rate; in order to preserve a good reproducibility, the measurements were made at constant temperature (20°).

The measurements are disturbed by the presence of the following alien ions : Fe^{2+}, Fe^{3+}, Os^{8+} if their ratio to cobalt exceeds 100 : 1. Table 3 illustrates the reproducibility of the method.

If therefore results that the method allows to determine the cobalt in a range from $2.73 \times 10^{-9} - 27.30 \times 10^{-9}$ g Co/cm^3 with a good reproducibility.

Table 3

Reproducibility of the method

No of measurements	Co analysed g/cm³	α°	tg α	Co found in g/cm³ × 10^{-9}	Difference gcm³ × 10^{-9}
	2.73×10^{-9}	11	0.194	—	
1		10	0.176	2.03	.70
2		10	0.176	2.03	0.70
3		12	0.212	3.81	1.87
4		11	0.94	2.73	—
5		10	0.176	2.03	0.70
	5.46×10^{-9}	14	0.249	—	—
1		14	0.249	5.46	—
2		15	0.267	6.76	1.30
3		13	0.230	4.52	0.94
4		14	0.249	5.46	—
5		13	0.23	4.52	0.94
	$13,65 \times 10^{-9}$	22	0,404	—	—
1		21	0,383	12,47	1,18
2		21	0,383	1,247	1,18
3		23	0.424	14.88	1.3
4		22	0.404	13.65	—
5		21	0.383	12.47	1.18
	21.84×10^{-9}	28	0.531	—	—
1		29	0.554	22.98	1.14
2		29	0.554	22.98	1.14
3		28	0.531	21.84	—
4		27	0.509	19.95	1.89
5		28	0.531	21.84	—
	27.30×10^{-9}	31	0.600	—	—
1		31	0.600	27.30	—
2		31	0.600	27.30	—
3		32	0.624	29.15	1.85
4		32	0.624	29.15	1.85
5		32	0.577	29.15	1.85

REFERENCES

1. *J. Bognar, O. Jellinek*, Acta Chim. Acad. Hung., 29, 121 (1961).
2. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 15, 1181 (1970).
3. *D. Costache*, Analele Univ. Buc., XX, 199 (1971).
4. *D. Costache*, Analele Univ. Buc., XX, 143 (1971).
5. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 15, 1181 (1970).
6. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 15, 945 (1970).
7. *D. Costache*, Farmacia, 20, 545 (1972).
8. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 16, 565 (1971).
9. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 16, 681 (1971).
10. *D. Costache*, Rev. Roum. Chim., 15, 597 (1970).
11. *D. Costache, G. M. Costache*, Revista de chimie, 32, Nr. 3, (1981).

Determinarea cinetică a cobaltului

Se studiază reacţia de oxidare dintre apa oxigenată şi acidul 4-hidroxi, 3 carboxi-fenilazo-4, 4″-bifenilazo-2‴-cromotropic, în mediul alcalin. În urma reacţiei de oxidare, reactivul organic, iniţial colorat conduce la produşi incolori, iar reacţia a fost urmărită spectrofotometric. Se studiază influenţa pH-ului precum şi a cantităţii de oxidant, asupra vitezei de reacţie.

Datele experimentale arată că din punct de vedere cinetic reacţia este bine descrisă de ecuaţiile de ordinul unu. Se calculează constanta de viteză pentru diferite cantităţi de catalizator precum şi variaţia valorii constantei de viteză funcţie de temperatură.

Se recomandă folosirea acestei reacţii pentru determinarea cobaltului în intervalul de concentraţie $2{,}73 \times 10^{-9}$ g Co/cm — $27{,}30 \times 10^{-9}$ g Co/cm^3. Se prezintă un tabel din care reiese buna reproductibilitate a metodei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 66.063.7: 519.27

A STOCHASTIC MODEL OF SOLIDS MIXING

O. IORDACHE, MIHAELA MIHAI, M. VELTZ, A. ICHIM*

The particles mixing in a fluidized bed is modeled here as the stochastic superposition of many particles displacement types. The transition probabilities from a component process to another are estimated from experiments.

The generating function's method is used to evaluate both exact and aproximate solutions.

A discrete stochastic model of mixing is examined here. The model can describe transfer phenomena in which the particles pass from an elementary process to another according to the stochastic rules. A resulting "compound" stochastic process appears as the stochastic superposition of more elementary component processes.

A typical physical model of this type is that of a particle moving in a straight line at one of n possible speeds (the elementary or component processes) and changing speed at random according to the rules of a Markovian process. Such models have been proposed, as an attempt to treat turbulent diffusion by Goldstein [2] following G. I. Taylor and by many other authors. A model close related to the presented here one is due to Schmalzer and Hoelscher [9].

Situation in which a particle changes its mode of evolution because of random changes in the environnment arise in many mass transfer apparatus as for example baffle — plate columns, packed columns, packed or fluidized beds, agitated vessels etc.

In such an apparatus a particle or a fluid element is repeatedly exposed to an experimental situation in which the particle can follow various processes.

The result of the stochastic superposition of many type of displacement is a mixing process. Here, a unifying model of such phenomena is presented and tested in the particular case of the fluidized bed.

The generating function's method is especially used to evaluate the solutions of the proposed model.

Manuscript received 22 March 1981

* Lecturer dr. eng.; Assist. eng., Chair of Chemical Engineering; Eng; Eng., I.P.R.S. Băneasa.

The model

Let us denote by $j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \in Z$ the particle pasition|, by $n = 0, 1, 2, \ldots$ the time step index and by K the set of possible component processes. At any time the particle performs a jump of random amplitude $a \in Z$ with given probability conditional on some $k \in K$. If the particle is in the position $j \in Z$ the conditional probability of passing to a new component process $e \in K$ given the present condition $k \in K$ is $p_{ke}(j)$. Therefore starting in $j \in Z$ under $k \in K$ the particle perform a jump of amplitude a, and comes under $e \in K$ with probability $p_e(a)p_{ke}(j)$. Next starting at $j + a$ under $e \in K$ the particle perform a jump of amplitude a' and comes under $e' \in K$ with probability $p_{e'}(a')\, p_{ee}$, $(j + a)$ and so on.

If $u_k(n, j)$ denote the probability that after n steps the particle arrive in j, their last step being of the type k we have the Chapman — Kolmogorov relations:

$$u_k(n, j) = \sum_e \sum_a u_e(n - 1,\ j - a)p_{ek}p_k(a); \quad e, k \in K \tag{1}$$

Therefore a particle arrive in j with k after n steps if it arrive in $j-a$ with e in $n-1$ steps and then, pass from the process e to k performing a jump of amplitude a with probability $p_k(a)$.

Let us consider for example that the particle participate either to the transport in the negative direction ($k = 2$) with the same velocity. In this case we have

$$p_1(a) = \begin{cases} 1; & a = 1 \\ 0; & a \neq 1 \end{cases};$$

$$p_2(a) = \begin{cases} 1; & a = -1 \\ 0; & a \neq -1 \end{cases} \tag{2}$$

If we consider also the possibility that the particle remain stationary ($k = 3$) that is:

$$p_1(a) = \begin{cases} 1; & a = 1 \\ 0; & a \neq 1 \end{cases};$$

$$p_2(a) = \begin{cases} 1; & a = -1 \\ 0; & a = 0 \end{cases}; \tag{3}$$

$$p_3(a) = \begin{cases} 1; & a = 0 \\ 0; & a \neq 0 \end{cases},$$

the equations (1) reduce to the Schmalzer and Hoelscher model of mixing.

In the present work we discuss the model resulting from (1) and (2) that is :

$$\begin{aligned} u_1(n,j) &= u_1(n-1,j-1)p_{11} + u_2(n-1,\ j-1)p_{21} \\ u_2(n,j) &= u_2(n-1,j+1)p_{12} + u_2(n-1,j+1)p_{22} \end{aligned} \tag{4}$$

The generating function

Let us consider the generating functions : (Seinfeld and Lapidus [10])

$$G_k(n,z) = \sum_{j\in Z} u_k(n,j)z^j ;$$
$$k = 1, 2 ; \tag{5}$$
$$z = \exp\ i\theta,$$

and :

$$G(n,z) = \sum_{j\in Z} u(n,j)z^j ;$$
$$k = 1, 2 ; \tag{6}$$
$$z = \exp\ i\theta$$

where $u\,(n,j) = u_1\,(n,j) + u_2\,(n,j)$ denotes the probability that the particle is at n in j. Evidently $G\,(n,z) = G_1\,(n,z) + G_2\,(n,z)$.

From (4 — 6) we obtain the vector :

$$\bar{G}(n,z) = (G_1\,(n,z)\,;\ G_2(n,z)) = \bar{G}(0,z)\left[P\begin{pmatrix} z & 0 \\ 0 & 1/z \end{pmatrix}\right]^n \tag{7}$$

where $P = (p_{ek})\,;$

$$e, k \in \{1, 2\}$$

Evidently :

$$G(n,z) = \bar{G}(0,z)\left[P\begin{pmatrix} z & 0 \\ 0 & 1/z \end{pmatrix}\right]^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{8}$$

An approximate model

In the sequel we discuss a model close related to (4). Let us consider that the chain characterized by the transition probabilities P is a regular Markov chain (see Kemeny and Snell [7]). In this case $\lim_{n\to\infty} P^n = \Pi$ where Π is a stable stochastic probability matrix.

If we replace the elements of P by the corresponding elements of Π, (3) reduce to

$$u(n, j) = \pi_1 u(n-1, j-1) + \pi_2 u(n-1, j+1) \tag{9}$$

and (8) reduce to:

$$G(n, z) = G(0, z)\left(\pi_1 z + \frac{\pi_2}{z}\right)^n \tag{10}$$

It was shown by Iordache and Iosifescu [6] that the behavior of $G(n, z)$ given by (7) as $n \to \infty$ is identical to that of $G(n, z)$ given by (10). Therefore the solution of (4) tend assimpotically to the solution of (9) that is to a random walk chain. The connection of such a chain with the diffusion process is well known.

An estimation of the transition probabilities p_{ek}

The discussed here model (4) is similar to the counter-current flow model (see Davidson and Harrison [1]). In this model the mixing is the result of an exchange of solids between an upflow (the process indexed by $k=1$) and a downflow (the process indexed by $k=2$) phase. The eddy by motions are represented by the combination of a vertical and a horizontal exchange of material.

The principal difficulty to use such a model consists in the parameter estimation.

Mixing of solids in liquid — solid systems has been studied experimentally by Handley et al [3], by Kondukov et al [8] etc. using fluidized colourless particles with a transparent liquid of the same refractive index so as to produce a completely transparent liquid of the same refractive index so as to produce a completely transparent system. The movement of individual tracer particles could then be observed at any point within the bed.

In the sequel we denote by 1 the occurrence of an upward jump and by 2 the occurence of a downward one. Using such a binary representation we summarize the experiments as follows:

Handley et al [3] (1 2 1 1 1 1 1 2 2 2 1 1 1 2 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2
1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 1 1 2 2 1 1 1 1 1 2 1 2 2 2 2 2 2
1 1 1 2 2 1 2 2 2 2 1 2 2 2 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 2 2 1 1 1 2 2 2 1 1 1 2 2
2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 1 2 1 1 1 2 1 2 2 2 1 2 2 1 1 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 1 2 1 1
2 2 2 1 1 1 2 1 2 2 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 2 1 1 1 1 1 2 1
2 1).

Kondukov et al [8] (2 1 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1 2 2 1 2 2 2 2 1 2 2 2 2 2 2 2
1 1 2 1 1 2 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 1 1 1)

Let us denote by $m(k, e)$ the number of pairs (k, e) in the sequence of results and by $m(k)$ the number of the occurence of k in the first $n-1$ results, where n is the total number of direction changements of the particle while $k \in \{1, 2\}$.

A natural estimation of $P = (p_{ek})$; in which the transition probabilities are approximated by frequencies is given by:

$$P = \begin{pmatrix} \frac{m(1,1)}{m(1)} & \frac{m(1,2)}{m(1)} \\ \frac{m(2,1)}{m(2)} & \frac{m(2,2)}{m(2)} \end{pmatrix} \tag{11}$$

The same value of P can be obtained also using a variant of the least square method (see [4]).

From Handley et al [3] experiments we obtain using (11): $p_{11} = p_{22} = \frac{2}{3}$ and $p_{21} = p_{12} = 1/3$, while from Kondukov et al [8]experiments $p_{11} = 0{,}55$, $p_{12} = 0{,}45$, $p_{21} = 0{,}25$, $p_{22} = 0{,}75$

Numerical calculations

Certain facets of the theoretical development and results are explored numerically in the sequel. This will test the ability of the model to concur with experimental results.

We calculate the probabilities $u(n, j)$ that a particle is at n in j for both the exact (4) as approximate (9) model, using the generating functions (8) and respectively (10).

The stable matrix Π can be obtained using the system (Kemeny and Snell [7])

$$\pi_k = \sum p_{ek}\pi_e; \quad k = \{1, 2\}$$

We obtain for Handley et al [3] experiments $\pi_1 = \pi_2 = 0{,}5$ while for Kondukov et al (8) experiments $\pi_1 = 0{,}357$, $\pi_2 = 0{,}643$ We will use in the sequel only the results due to Handley et al.

Let us consider the situation in which two equal particles strata differing only in colour are mixed by fluidization.

If at the initial moment $n = 0$ no marqued particle is in the upper strata we have:

$$u(0, j) = \begin{cases} 0; & j = 1, 2, 3, \ldots \\ \frac{1}{2} & j = 0 \\ 1; & j = -1, -2, -3, \ldots \end{cases} \tag{12}$$

Hence

$$G(0, z) = \frac{1}{2} + z^{-1} + z^{-2} + z^{-3} + \ldots$$

Table 1

The particles distribution $u(n,j)$ aproximate model (9)/exact model (4)

n / j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
9	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0,001 0,01
8	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0,002 0,015	0,002 0,02
7	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0,004 0,023	0,004 0,03	0,011 0,048
6	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0,008 0,034	0,008 0,045	0,02 0,067	0,020 0,075
5	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0,016	0,016 0,068	0,035 0,095	0,035 0,105	0,055 0,126
4	0 0	0 0	0 0	0 0	0,031 0,075	0,031 0,101	0,625 0,134	0,0625 0,145	0,09 0,169	0,090 0,177
3	0 0	0 0	0 0	0,0625 0,112	0,0625 0,151	0,109 0,188	0,109 0,2	0,145 0,225	0,145 0,233	0,172 0,251
2	0 0	0 0	0,125 0,168	0,125 0,225	0,1875 0,261	0,188 0,274	0,227 0,296	0,227 0,304	0,254 0,319	0,254 0,325
1	0 0	0 0,25	0,25 0,335	0,3125 0,362	0,3125 0,372	0,344 0,387	0,344 0,393	0,363 0,403	0,363 0,405	0,377 0,413

0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,50
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
−1	1	0,75	0,75	0,688	0,6875	0,656	0,656	0,637	0,637	0,623
	1	0,75	0,665	0,638	0,629	0,614	0,609	0,6	0,596	0,59
−2	1	1	0,875	0,875	0,8125	0,8125	0,773	0,773	0,746	0,746
	1	1	0,833	0,776	0,739	0,727	0,705	0,698	0,682	0,678
−3	1	1	1	0,938	0,9375	0,891	0,891	0,855	0,855	0,828
	1	1	1	0,888	0,85	0,813	0,801	0,777	0,769	0,752
−4	1	1	1	1	0,969	0,969	0,938	0,928	0,910	0,910
	1	1	1	1	0,925	0,9	0,867	0,856	0,833	0,825
−5	1	1	1	1	1	0,984	0,984	0,965	0,965	0,945
	1	1	1	1	1	0,95	0,933	0,906	0,897	0,876
−6	1	1	1	1	1	1	0,992	0,992	0,980	0,980
	1	1	1	1	1	1	0,967	0,956	0,934	0,927
−7	1	1	1	1	1	1	1	0,996	0,996	0,989
	1	1	1	1	1	1	1	0,978	0,971	0,965
−8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,998	0,998
	1	1	1	1	1	1	1	1	0,985	0,981
−9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,999
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,991
−10	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Because $\pi_1 = \pi_2 = 1/2$ it results from (10) that

$$G(1, z) = \frac{1}{4} z + \frac{1}{2} + \frac{3}{4} z^{-1} + z^{-2} + z^{-3} + \ldots$$

Using the definition of the characteristic function we obtain the particles distribution of the moment $n = 1$ that is

$$u(1, j) = \begin{cases} 0; & j = 2, 3, \ldots \\ \frac{1}{4}; & j = 1 \\ \frac{1}{2}; & j = 0 \\ \frac{3}{4}; & j = -1 \\ 1; & j = -2, -3, \ldots \end{cases}$$

Similarly using (10) we have:

$$G(2, z) = 0{,}125\, z^2 + 0{,}25\, z + 0{,}5 + 0{,}75\, z^{-1} + 0{,}875\, z^{-2} + z^{-3} + z^{-4} \ldots$$

$$G(3, z) = 0{,}0625\, z^3 + 0{,}125\, z^2 + 0{,}625\, z + 0{,}5 + 0{,}688\, z^{-1} + 0{,}875\, z^{-2} +$$

$$+ 0{,}938\, z^{-3} + z^{-4} + z^{-5} + \ldots$$

From $G(2, z)$ we obtain the approximate distribution $u(2, j)$ etc.

In the exact model case we observe that the initial condition of the type (12) must be specified for both $u_1(0, j)$ as $u_2(0, j)$ denoting the probabilities that in the initial step the particle is in j performing a jump of the type 1 or respectively 2.

Considering as instance that $u_1(0, j) = u_2(0, j)$ in the studied here case, we have:

$$u_1(0, j) = u_2(0, j) = \begin{cases} 0; & j = 1, 2, 3, \ldots \\ \frac{1}{4}; & j = 0 \\ \frac{1}{2}; & j = -1,\ 2,\ -3, \ldots \end{cases} \tag{13}$$

Hence $G_1(0, z) = G_2(0, z) = \frac{1}{4} + \frac{1}{2} z^{-1} + \frac{1}{2} z^{-2} + \frac{1}{2} z^{-2} + \frac{1}{2} z^{-3} + \ldots$

Using the elements of P obtained from Handley et al experiments it results with (8) that:

$$\bar{G}(1, z) = (G_1(0, z);\ G_2(0, z)) \begin{pmatrix} \frac{2}{3}z & \frac{1}{3}z^{-1} \\ \frac{1}{3}z & \frac{2}{3}z^{-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{4}z + \frac{1}{2} + \frac{3}{4}z^{-1} + z^{-2} + z^{-3} + \ldots$$

We observe that the exact distribution coincides with the approximate one at the first time step $n = 1$.

Similarly using (8) we have:

$$G(2, z) = 0{,}168\, z^2 + 0{,}335\, z + 0{,}5 + 0{,}665\, z^{-1} + 0{,}833\, z^{-2} + z^{-3} + z^{-4} + \ldots$$

$$G(3, z) = 0{,}112\, z^3 + 0{,}225\, z^2 + 0{,}362\, z + 0{,}5 + 0{,}638\, z^{-1} +$$

$$+ 0{,}776\, z^{-2} + 0{,}888\, z^{-3} + z^{-4} + \ldots$$

From $G(2, z)$ we obtain the exact distribution $u(2, j)$ etc.

The characteristic functions have been calculated for both exact as approximate models.

The results are summarized in the table 1.

Conclusions

The presented here model is useful especially in numerical simulation of mixing not only in fluidized beds but also in other devices characterized by dispersion phenomena [5].

Our method of probability transitions estimation, offer a real predictivity of such a model.

Using the generating functions method we can obtain dirrectly the particles distribution in bed at any time n and for any possible initial well — posed problems.

While the mixing model has not gained in all details an experimental evidence it does seems to be a good working approximations.

Such a fundamental approach based essentially on „compound" stochastic models can be fruitfully not only for better understanding of phenomena but also for better design.

REFERENCES

1. *Davidson J. F., Harrison D.* (ed) Fluidization, Academic Press, London, 1971.
2. *Goldstein S.*, Quart J. Mech. Appl. Math., 4, 129 (1951).
3. *Handley D., Doraisamy A., Butcher K. L., Franklin N. L.*; Trans Inst. Chem. Eng. 44. T 260 (1960).

4. *Iordache O.*, a) Rev. Chim. (Bucharest) 31, 366 (1980).
5. *Iordache O.*, b) Compound stochastic processes applied in transfer phenomena, Edit. Academiei, Bucureşti, 1981.
6. *Iordache O., Iosifescu M.*, in Proceedings of the 6 th Conference of Probability Theory, Braşov, Romania, 1979, Edit. Academiei, 1981.
7. *Kemeny J. G., Snell J. L.*, Finite Markov chains, Princeton Van Nostrand, 1960.
8. *Kondukov N. B., Kornilaev A. N., Scacico I. M., Ahromenkov A. A., Kruglov) A. S.*, Inj., Fiz. Jurnal, 6, 13, 1963.
9. *Schamalzer D. NK., Hoelscher H. E.*, A.I. Ch. E.J. 17, 104, 1971.
10. *Seinfeld T. H., Lapidus I.*, Mathematical Methods in Chemical Engineering vol. 3, New New Jersey, Prentice Hall (1974).

Un model stochastic al amestecării solidelor

Amestecarea particulelor într-un strat fluidizat este considerată aici drept rezultatul suprapunerii mai multor tipuri de deplasări ale particulelor. Posibilităţile de trecere de la un proces component la altul sînt estimate pe baza experienţelor.

Metoda funcţiilor generatoare este folosită pentru a evalua atît soluţiile exacte cît şi pe cele aproximative.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C. Z.: 621.74: 669.14

CERCETĂRI PRIVIND STABILIREA DURATEI DE TOPIRE ȘI A DISTRIBUȚIEI LOR ÎN CAZUL SOLIDIFICĂRII DIRIJATE A OȚELURILOR

CONSTANTIN BRATU, LAURENTIE SOFRONI*

În lucrare se prezintă modul de determinare a timpului de topire a microrăcitorilor precum și distribuția lor în cazul solidificării dirijate a oțelurilor. Din calcule teoretice a rezultat că durata de topire a microrăcitorilor variază între 0,1 ... 3,2 s fiind funcție de temperatura de turnare, cantitatea și diametrul microrăcitorilor.

Distribuția microrăcitorilor s-a cercetat cu ajutorul amprentei Baumann.

În lucrarea /1/ s-au stabilit parametrii de bază în cazul solidificării dirijate a oțelurilor prin utilizarea microrăcitorilor.

Dintre aceștia, durata de topire și modul de distribuție a microrăcitorilor în oțelul lichid influențează considerabil desfășurarea proceselor din timpul solidificării: procesul de cristalizare, procesul de contracție și procesul de segregare.

Microrăcitorii introduși în aliajul lichid preiau rapid căldura de supraîncălzire și o parte din căldura latentă de solidificare, după care se topesc, rămînînd ca germeni exogeni de cristalizare /2/.

Durata de topire a microrăcitorilor introduși în oțelul lichid este funcție de următorii factori /3/:

— raza (dimensiunea medie) a microrăcitorilor
— raza (dimensiunea medie) a microrăcitorilor (r_0);
— temperatura de turnare a oțelului (T_t);
— temperatura lichidus a oțelului (T_L);
— cantitatea de microrăcitori (m), considerată în procente față de masa oțelului turnat.

— Pentru determinarea duratei de topire a microrăcitorilor se utilizează relația:

$$t_{top} = t_1 + t_2 \qquad (1)$$

în care:

t_{top} este durata de topire a microrăcitorilor, în s;
t_1 — durata de încălzire a microrăcitorilor pînă la T_L, în s;
t_2 — durata de topire a microrăcitorilor la T_L, în s.

Manuscris primit la data de 19 martie 1981
* Șef lucrări dr. ing.; Prof. dr. ing., Catedra Turnătorie-forjă

În vederea simplificării calculului se consideră următoarele ipoteze :
— microrăcitorii au formă sferică;
— topirea microrăcitorilor are loc la temperatura lichidus;
— microrăcitorii sînt uniform repartizaţi în întreg volumul de oţel lichid şi fiecare particulă este înconjurată de un strat de aliaj lichid cu raza r_1, deci există o dependenţă liniară între temperatură şi rază, adică $T = f(r_1)$;
— în timpul introducerii microrăcitorilor schimbul de căldură dintre oţelul lichid şi pereţii canalului reţelei de turnare lipseşte. Această ipoteză se bazează pe faptul că primele porţii de oţel lichid se toarnă fără microrăcitori şi deci contribuie la creşterea temperaturii pereţilor canalelor reţelei de turnare.

Pentru determinarea duratei de încălzire a microrăcitorilor pînă la temperatura lichidus (T_L) se scrie bilanţul termic care se stabileşte între microrăcitori şi oţelul lichid.

$$\alpha_c(T'_m - T'_{mr}) \cdot F_{mr} dt_1 = V_{mr} \cdot \rho \cdot c_1 \cdot \mathrm{d}T_{mr} \tag{2}$$

în care : α_c este coeficientul efectiv de transmisie a căldurii, în $W/m^2 \cdot K$; T'_m — temperatura curentă a oţelului în timpul încălzirii microrăcitorilor, în K; T'_{mr} — temperatura curentă a microrăcitorilor în timpul încălzirii de la 0 la T_L, în K; F_{mr} — suprafaţa totală a microrăcitorilor, în m^2; V_{mr} — volumul microrăcitorilor, în m^3; ρ — densitatea metalului din care sînt realizaţi microrăcitorii, în kg/m^3; c_1 — căldura specifică a microrăcitorilor, în J/kg. K.

Valoarea coeficientului efectiv de transmisie a căldurii pentru cazul schimbului de căldură convectiv se calculează cu relaţia /4/ :

$$\alpha_c = 0{,}135 \cdot \lambda_m \sqrt{\frac{\beta_m \cdot g \cdot \Delta T}{\nu_c \cdot a_c}} \tag{3}$$

unde :

λ_m este conductivitatea termică a oţelului lichid, în $W/m \cdot K$;
β_m — coeficientul de dilatare volumetrică a oţelului lichid, în l/k;
g — acceleraţia gravitaţională, în m/s^2
$\Delta T = T'_m - T'_{mr}$ — căderea de temperatură, în K;
ν_c — vîscozitatea cinematică a oţelului lichid, în m^2/s;
a_b — difuzivitatea termică a oţelului lichid, în m^2/s.

Temperatura aliajului (T'_m) se determină cu ajutorul relaţiei care ţine seama de bilanţul termic dintre aliaj şi microrăcitori.

$$G_m \cdot c'_1 \cdot (T_1 - T'_m) = G_{mr} \cdot c_1 \cdot T'_{mr} \tag{4}$$

unde :

G_m este masa aliajului lichid, în kg;
c'_1 — căldura specifică a aliajului lichid, în $J/kg \cdot K$;
G — masa microrăcitorilor introduşi, în kg.

Dar:

$$G_{mr} = G_m \cdot \frac{m}{100} \tag{5}$$

în care: m este cantitatea de microrăcitori, considerată în % din masa de aliaj lichid.

Din relaţiile (4) şi (5) se obţine temperatura aliajului în timpul procesului de încălzire a microrăcitorilor.

$$T'_m = T_t - \frac{m \cdot c_1 \cdot T'_{mr}}{100 \cdot c'_1} \tag{6}$$

Pentru încălzirea microrăcitorilor pînă la temperatura T_L, temperatura aliajului devine:

$$T'_m = T_t - \frac{m \cdot c_1 \cdot T_L}{100 \cdot c'_1} \tag{7}$$

După introducerea valorii T'_m din relaţia (6) în relaţia (2), acesta capătă o formă uşor de integrat

$$dt_1 = \frac{V_{mr} \cdot \rho \cdot c_1}{0{,}135 \cdot \lambda_m \cdot F_{mr}} \sqrt[3]{\frac{2\nu_c \cdot a_c}{\beta_m \cdot g}} \frac{dT'_{mr}}{\left[T_t - T'_{mr}\left(\frac{m}{100\ c'_1} + 1\right)\right]^{4/3}} \tag{8}$$

Rezolvînd această ecuaţie, se obţine durata încălzirii microrăcitorilor (t_1), pînă la temperatura lichidus (T_L)

$$t_1 = \frac{100\, r_0 \cdot \rho \cdot c_1 \cdot c'_1}{\alpha_c \cdot (mc_1 + 100 \cdot c'_1)} \left[\sqrt[3]{\frac{100\ T_t \cdot c'_1}{100\ T_t \cdot c'_1 - T_1(m \cdot c_1 + 100\ c'_1)}} - 1\right] \tag{9}$$

unde: α_c este valoarea corespunzătoare primului moment de contact dintre aliajul lichid şi microrăcitori, iar diferenţa de temperatură maximă este $\Delta T = T_t$.

Pentru calculul duratei de topire (t_2) se determină temperatura aliajului după topirea completă a microrăcitorilor notată prin T''_m.

Putem avea două cazuri:

— cînd $T''_m \leqslant T_L$ nu are loc topirea completă a microrăcitorilor;

— cînd $T''_m > T_L$, microrăcitorii se topesc. Pentru acest caz se face calculul în continuare.

Calculul temperaturii aliajului în procesul aliajului

Calculul temperaturii aliajului în procesul topirii microrăcitorilor (T''_m) se determină din ecuţia bilanţului termic:

$$G_m \cdot c'_1 \cdot (T'_m - T''_m) = L \cdot G_{mr} \tag{10}$$

în care L este căldura latentă de topire a microrăcitorilor, în J/kg.

Rezolvînd ecuaţia (10) şi ţinînd seama de relaţia (5) se obţine:

$$T''_m = T'_m - \frac{L \cdot m}{100 \cdot c'_1} \tag{11}$$

Această relaţie este valabilă numai în cazul topirii complete a microrăcitorilor.

În cazul topirii parţiale a microrăcitorilor, atunci masa microrăcitorilor care participă în acest proces este mai mică decît cea prevăzută.

Relaţia dintre masa aliajului şi masa microrăcitorilor în cazul topirii complete şi incomplete este dată de relaţia:

$$m = \frac{G_{mr}}{G_m} \cdot 100 \ [\%] \tag{12}$$

$$m' = \frac{(G_{mr} - G'_{mr})}{G_{mr}} \cdot 100 \ [\%] \tag{13}$$

în care:

m' este cantitatea de microrăcitori care rămîn parţial netopiţi, în % din masa aliajului;

G'_m — masa microrăcitorilor topiţi parţial, în kg.

Din relaţiile (12) şi (13) se obţine valoarea pentru m'

$$m' = \frac{m(r_0^3 - r^3)}{r_0^3} \tag{14}$$

în care:

r_0 este raza microrăcitorilor înainte de topire;

r — raza microrăcitorilor după topirea lor parţială.

Introducînd în relaţia (11) valoarea m' în locul lui m, se obţine expresia pentru determinarea temperaturii aliajului în funcţie de gradul de topire a microrăcitorilor.

$$\frac{L \cdot m(r_0^3 - r^3)}{100 \cdot c'_1 \cdot r_0^3} \tag{15}$$

Din relaţia (15) rezultă că odată cu creşterea gradului de topire a microrăcitorilor, adică odată cu micşorarea razei lor, temperatura aliajului se micşorează, iar pentru $r = 0$ corespunde temperaturii de topire completă a microrăcitorilor.

Pentru determinarea duratei de topire a microrăcitorilor încălziţi pe întreaga secţiune pînă la temperatura de topire, se fac următoarele ipoteze simplificatoare:

— în procesul de topire se micşorează dimensiunile microrăcitorilor, pînă cînd $r_0 = 0$;

— aliajul care se topește capătă imediat o capacitate mare de difuzie și se îndepărtează imediat de suprafața microrăcitorilor;

— microrăcitorii se caracterizează prin temperatură constantă de topire;

— procesul de carburare a microrăcitorilor are loc instantaneu.

Ținînd seama de aceste ipoteze simplificatoare se poate scrie ecuația bilanțului termic între aliaj și microrăcitorii în curs de topire:

$$\alpha_c(T'_m - T_{mr}) \cdot F_{mr} \cdot \mathrm{d}t_2 = L \cdot \rho(-\mathrm{d}V_{mr}) \tag{16}$$

de unde:

$$\mathrm{d}t_2 = -\frac{\rho \cdot L \cdot \mathrm{d}r_0}{\alpha_c \cdot (T'_m - T_{mr})} \tag{17}$$

Rezolvînd această ecuație și ținînd seama de relația (7) se poate determina durata de topire a microrăcitorilor

$$t_2 = \frac{r_0 \cdot \rho \cdot L}{\alpha_c \left[T_t - T_L \frac{m \cdot c_1}{100 \cdot c'_1} + 1 \right]} \tag{18}$$

Din relația (18) rezultă că valoarea coeficientului α_c va fi schimbată față de cea din relația (9) întrucît diferența de temperatură ΔT pentru procesul de topire a microrăcitorilor capătă o nouă valoare $\Delta T - T'_m - T_L$.

După determinarea procesului de topire, cînd $T''_m > T_L$, are loc o supraîncălzire oarecare a microrăcitorilor topiți (adică a microzonelor provenite din topirea microrăcitorilor).

Determinarea temperaturii aliajului T_m se face din bilanțul termic:

$$c'_1 \cdot G_m \cdot (T_t - T_m) = \frac{G_m}{100} \cdot m[c_1 \cdot T_L + c'_1 \cdot (T_m - T_L) + L] \tag{19}$$

Rezolvînd rezultă:

$$T_m = \frac{100 \cdot c'_1 \cdot T_t - m[T_L(c_1 + c'_1) + L]}{c'_1(100 + m)} \tag{20}$$

Pentru turnarea unui oțel carbon, caracteristicile termofizice sînt: $c'_1 = 690$ J/kg · K; $c_1 = 837$ J/kg · K; $L = 267\,872$ J/kg; $T_L = 1773$ K. Înlocuind în relația (20) rezultă următoarea expresie pentru calculul lui T_m:

$$T_m = \frac{100\ T_t - 41\ m}{100 + m} \tag{21}$$

Calculele cu relația (21) arată că în cazul introducerii unei cantități de 1% microrăcitori, temperatura oțelului se micșorează cu 16—18°.

Durata de curgere a volumului elementar de aliaj lichid prin canalele rețelei de turnare (t'_t) se determină ținînd seama de masa rețelei de turnare ($G_{r\cdot t}$), de masa aliajului care se toarnă (G_m) și durata totală de umplere a formei (t_t).

Rezultă că:

$$\frac{t_t}{t'_t} = \frac{G_m}{G_{r\cdot t}}$$

unde

$$t'_t = \frac{G_{r\cdot t}}{G_m} \cdot t_t \tag{22}$$

Din relația (22) rezultă că odată cu creșterea greutății rețelei de turnare, durata de curgere a aliajului t'_t se mărește.

Prin utilizarea dependențelor menționate există posibilitatea să se determine durata de încălzire și cea de topire a microrăcitorilor, precum și temperatura aliajului în fiecare punct al rețelei de turnare.

Deci, metoda de calcul constă în următoarele:

1. Determinarea duratei de curgere a volumului elementar de aliaj prin canalele rețelei de turnare, cu relația (22);

2. Determinarea duratei de încălzire a microrăcitorilor pînă la temperatura lichidus cu relația (9).

Pentru $t_1 > t'_t$ ecuația (8) poate fi integrată în limitele 0 la t'_t și se poate determina temperatura microrăcitorilor T'_{mr} în momentul ieșirii lor din alimentator.

Cu ajutorul relației (6) se poate determina temperatura aliajului la ieșirea acestuia din alimentator, adică la intrarea în cavitatea formei.

Pentru $t_1 = t'_t$ și $T'_{mr} = T_L$, temperatura T'_m se determină cu ajutorul relației (7).

Pentru $t_1 < t'_1$ se folosește o altă metodă de calcul și anume:

3. Se determină durata de topire a microrăcitorilor (t_2) și durata de încălzire a microrăcitorilor (t_1) și deci durata totală de topire (t_{top}).

Pentru $t'_t \geqslant t_{top}$, temperatura aliajului înainte de a pătrunde în formă va fi egală cu T_m și se va calcula cu relația (21).

Pentru $t'_t < t_{top}$, topirea microrăcitorilor are loc incomplet.

În acest caz relația (17) se integrează de la 0 pînă la $(t'_t - t_1)$ și pentru r de la r_0 la r, și apoi cu relația (15) se determină temperatura aliajului T''_m la ieșirea din rețeaua de turnare.

În lucrarea /5/se propune o altă metodă de determinare a timpului de topire a microrăcitorilor, care se bazează pe următoarele ipoteze:

— aliajul lichid și particulele solide de micrărăcitori formează un sistem eterofazic, constituit din celule elementare;

— o celulă elementară este de formă sferică în centrul căreia se găsește microrăcitorul înconjurat de aliaj lichid;

— densitatea echivalentă a celulei se calculează cu relația:

$$\rho_0 = \bar{V} \cdot \rho_x + (1 + \bar{V}) \cdot \rho_a$$

în care:

ρ_a este densitatea particulei solide (microrăcitofului);

ρ — densitatea aliajului;

$\bar{V} = \frac{V_x}{V_0}$ — volumul relativ al particulelor solide.

Masa relativă a particulelor solide (microrăcitorilor) din aliaj este:

$$m = \bar{V} \frac{\rho_0}{\rho_x}$$

— vitezele curenților de convecție sînt mici datorită creșterii importante a vîscozității sistemului eterofazic. În sistem predomină procesele de schimb de căldură molecular și de difuzie

— la început are loc o cristalizare a aliajului pe suprafața microrăcitorilor și apoi încălzirea și topirea lor.

Ținînd cont de ipotezele de mai sus, Karnojițki V. N. a stabilit următoarea relație de determinare a timpului de topire a microrăcitorilor:

$$t_{top} = \left[\frac{9{,}5m^{5/4} \cdot \Delta T_s^{-1/4}}{160\ \text{m} + 240/(120 + T_s)}\right] + \frac{r + 9{,}5m^{5/4} \cdot \Delta T_s^{-1/4}}{0{,}12 \cdot 10^{-2} \cdot \text{m}^{-1/3} \Delta T_s^{1/2}} \quad (23)$$

în care: $0{,}01 \leqslant r \leqslant 1$ mm; $0{,}01 \leqslant m \leqslant 0{,}1$; $20 \leqslant \Delta T_s \leqslant 150$ K.

În relațiile (9) și 18) intervine coeficientul de schimb de căldură care se calculează cu relația (3).

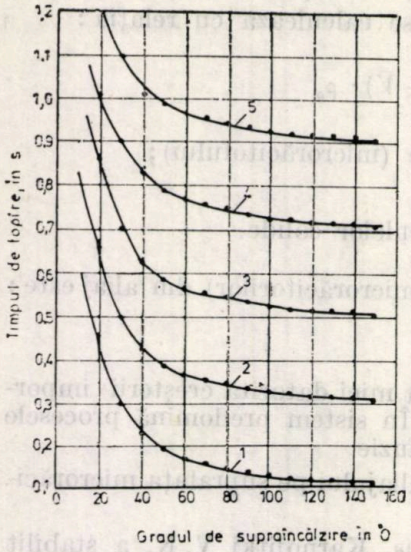
După înlocuirea următoarelor date: $\lambda_m = 24$ W/m · K; $\nu_c = 9 \cdot 10^{-7}$ m²/s; $a_c = 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ m²/s; $\beta_m = 34{,}2 \cdot 10^{-6}$ 1/K; $g = 9{,}81$ m²/s; relația (3) devine:

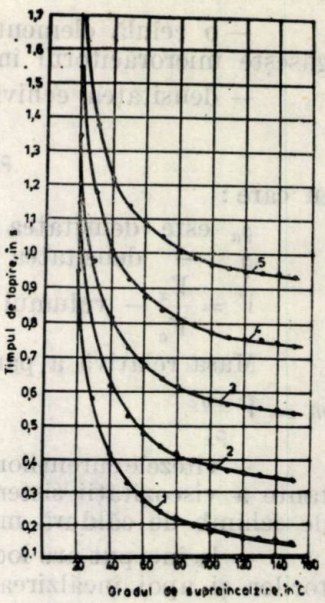
$$\alpha = 1475\sqrt[3]{\Delta T}$$

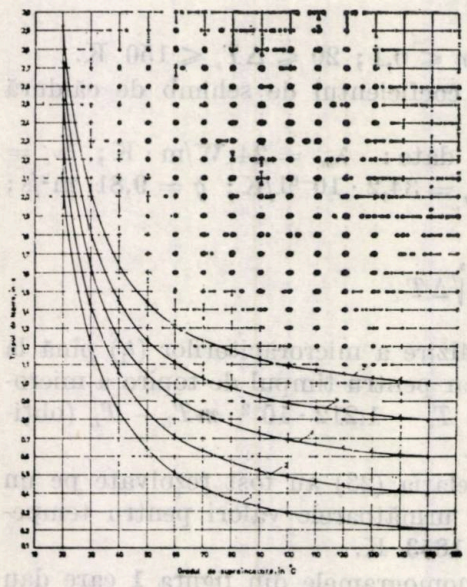
Pentru calculul timpului de încălzire a microrăcitorilor (t_1) pînă la temperatura lichidus se ia $\Delta T = T_t$, iar pentru timpul de topire a microrăcitorilor (t_2) se ia diferența $\Delta T = T_t - 1{,}212 \cdot 10^{-2} \cdot mT_L - T_L$ (obținută din condiția pusă relației 18).

Relațiile (9), (18) și respectiv relația (23) au fost rezolvate pe un calculator tip PDP—11/40, luîndu-se următoarele valori pentru temperatura de turnare $T_t = 1803$, 1828, 1853 K.

Cu datele obținute s-au trasat nomogramele din figura 1 care dau timpul de topire a microrăcitorilor în funcție de temperatura de turnare (gradul de supraîncălzire), diametrul microrăcitorilor și respectiv cantitatea de microrăcitori.







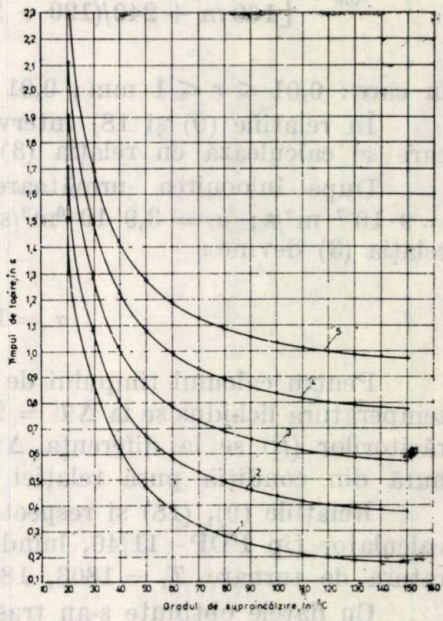


Fig. 1. Timpul de topire al microrăcitorilor:
a — m = 1; b — m = 2%; c — m = 3%; d — m = 4%; 1 — d = 0,1 mm; 2 — d = 0,3 = 0,3 mm; 3 — d = 0,5 mm; 4 — d = 0,7 mm; 5 — d = 0,9 mm.

De menţionat faptul că rezultatele obţinute cu relaţiile (9), (18) şi respectiv relaţia (23) au fost foarte apropiate.

Din figura 1 rezultă că timpul de topire a microrăcitorilor este foarte mic, variind între 0,1 ... 3,2 s, în funcţie de temperatura de turnare, diametrul şi cantitatea microrăcitorilor.

Pentru cercetarea distribuţiei microrăcitorilor în oţelul lichid s-a utilizat o probă paralelipipedică cu dimensiunile 300 × 150 × 40 mm. Proba a fost turnată din oţel carbon cu conţinut ridicat de sulf (0,156% S). Introducerea sulfului s-a făcut în oala de turnare în timpul deversării oţelului din cuptorul cu inducţie.

Introducerea microrăcitorilor s-a făcut în timpul turnării, în cantitate de 3%. Turnarea oţelului s-a făcut la o temperatură joasă (circa 1525°C) iar microrăcitorii au fost cu dimensiuni mari (circa 2,0 mm) pentru a nu da posibilitatea să se topească complet. Porba a fost secţionată transversal după care s-a realizat apoi amprenta Baumann.

În figura 2 se prezintă o fotografie după amprenta Baumann, în care se observă distribuţia aproape uniformă a microrăcitorilor în aliaj.

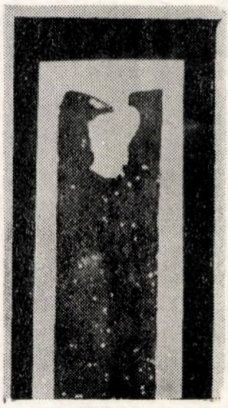


Fig. 2. Distribuţia microrăcitorilor

Deci, în concluzie se poate conchide că prin cunoaşterea timpului de topire a microrăcitorilor precum şi a distribuţiei lor în aliajul lichid, se pot dirija în sens pozitiv procesele din timpul solidificării.

BIBLIOGRAFIE

1. *Bratu, C.*, Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare a aliajelor feroase turnate în piese. Bucureşti, Teză de doctorat, 1980.

2. *Bratu, C.*, Cercetări privind dirijarea procesului de cristalizare prin utilizarea microrăcitorilor Metalurgia. nr. 6. 1981.

3. *Rijikov, A. A. ş.a.*, Soverşenstvovanie tehnologhii stalnovo litia, Moscova, Maşinostroenie 1977.

4. *Veinik, A. I.*, Teoria zatverdevania otlivki. Moscova, Maşghiz, 1960.

5. *Karnojitkii, V. N. ş.a.* — Optimizaţia teplofiziceschih proţessov litia, Kiev, 1977.

Aufklärung über die Bestimmung der Schmelzezeit der Mikrokühler und deren Teilung bei angeleitete Festigung der Stahle

In dieser Aufklärung wird die Bestimmung der Schmelzezeit der Mikrokühler und deren Teilung bei angeleitete Festigung der Stahle behandelt.

Teoretische Berechnung zeigen, daß die Schmelzezeit der Mikrokühler eine Schänkung von 0,1 ... 3,2 abhangig an der giepzeit der Quantitat und der Durchmesser der Mikroküler hat.

Die Teilung der Mikroküler wurde mit Hilfe des Schwefelabdrück geforscht.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 3

C.Z.: 669.14

CARACTERISTICILE STRUCTURALE ȘI TEHNOLOGICE ALE UNOR MĂRCI NOI DE OȚELURI RAPIDE (RP5 + Si și D950+Si)

TUNG QING-AN

În lucrarea de față, autorul prezintă cercetări experimentale în vederea determinării caracteristicilor tehnologice și de exploatare a două mărci de oțeluri rapide Rp5+Si și D950+Si cu conținut scăzut în elemente de aliere scumpe și deficitare (W, Mo, V).

Rezultatele experimentale au arătat că noile mărci de oțeluri rapide au proprietăți tehnologice și de exploatare omoloage cu ale mărcilor de oțel rapid cu conținut ridicat de elemente scumpe și deficitare.

De asemenea, s-a constatat că adaosul de Si (0,8 % Si), a condus la o distribuție uniformă a carburilor, valori ridicate de duritate HRC după călire și revenire și tenacitate bună.

Pentru economie de elemente de aliere scumpe și pentru îmbunătățirea proprietăților oțelurilor rapide în prezent în țările dezvoltate industrial s-au făcut cercetări în acest domeniu. Lucrări recente au dovedit că aliere cu Si a oțelurilor rapide cu și fără modificarea compoziției de bază (mergînd pînă la 1%Si), influențează mărimile și dispersia carburilor și îmbunătățește tenacitatea și prelucra ilitatea.

În lucrarea prezentă s-a făcut analiza structurii și a proprietăților unor noi mărci de oțeluri rapide aliate cu siliciu.

Materiale și metodică de cercetare

Cercetările au fost efectuate pe mărcile Rp5 și D950, avînd compoziția chimică indicată în tabelul 1.

Tabelul 1

Marca oțelului	Compoziția chimică								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V	S	P
Rp5 + Si	0,88	0,41	0,71	4,78	4,68	5,12	1,93	0,018	0,015
	0,93	0,42	0,87	5,20	5,21	5,56	2,11		0,016
D950 + Si	0,95	0,43	0,88	3,94	5,08	3,3	1,44	0,015	0,021
	0,96	0,42	0,93	3,97	5,15	3,15	1,64	0,016	0,022

Manuscris primit la data de 7 mai 1981
* Șef lucrări, Institutul politehnic Nord-Est — R. P. China

(Compoziţia chimică este conform buletinului de calitate de la laboratorul ICEM — Bucureşti).

Oţelurile au fost elaborate într-un cuptor cu inducţie de 50 Kg, cu căptuşeală bazică. Au fost turnate în lingtiere de 50Kg, invers conice. Lingourile au fost supuse tratamentului termic de recoacere. Lingourile în stare recoaptă au fost preforjate la Ø 40 mm şi apoi forjate la Ø 20 mm.

Din bare forjate au fost confecţionate probe pentru analiza dilatometrică Ø 3 × 60 mm şi probe metalografice Ø 20 × 15 mm.

S-au determinat punctele critice în stare solidă prin analiza dilatometrică pe un dilatometru diferenţial Leitz.

S-a determinat microstructura, puritatea segregaţiei de carburi în direcţie longitudinală şi pe secţiune transversală, mărimea grăuntelui austenitic Snyder Graff, duritatea în stare călită, după prima a doua şi a treia revenire şi stabilitatea la cald.

S-a determinat cantitatea de austenită reziduală după călire şi revenire o dată, de două şi de trei ori, pe probele metalografice la difractometrul TUR—M61, radiaţia Fe ($\lambda = 1{,}932$ Å).

Rezultatele obţinute şi interpretarea lor

1. *Determinarea punctelor critice*

Temperaturile de transformare în stare solidă s-au determinat prin analiza dilatometrică pe un dilatometru diferenţial Leitz la IPB, cu viteza de încălzire de 2—3°C/minut pentru determinarea intervalului perlitic la încălzire şi cu diferite viteze pentru determinarea intervalului perlitic la răcire şi temperaturii Ms. Curbele dilatometrice sînt prezentate în fig. 1 (a,b,c), iar în tabelul 2 sînt prezentate valorile temperaturilor de transformare.

Tabelul 2

Marca oţelului	Interval de Ac_1	Interval de Ar_1	Interval de Bs — Bf	Ms
Rp5 + Si	810—875°C	785—730°C	370—225°C	210°C
D950 + Si	815—880°C	780—730°C	385—235°C	195°C

2. *Microstructura în stare recoaptă*

Microstructura în stare recoaptă este formată din perlită şi carburi complexe, conform figurilor 1 (d) şi 2.

3. **Puritatea microscopică**

Recoacerea s-a efectuat la 850°C, menţinere 1, 5h, răcire cu 30°C/h pînă la 750°C, menţinere 10h, răcire cu 30°C pînă la 400°C apoi răcire în aer.

Determinarea incluziunilor nemetalice s-au efectuat conform STAS pentru fiecare marcă de oţel, prin comparare cu etaloanele respective, rezultatele fiind prezentate în tabelul 3.

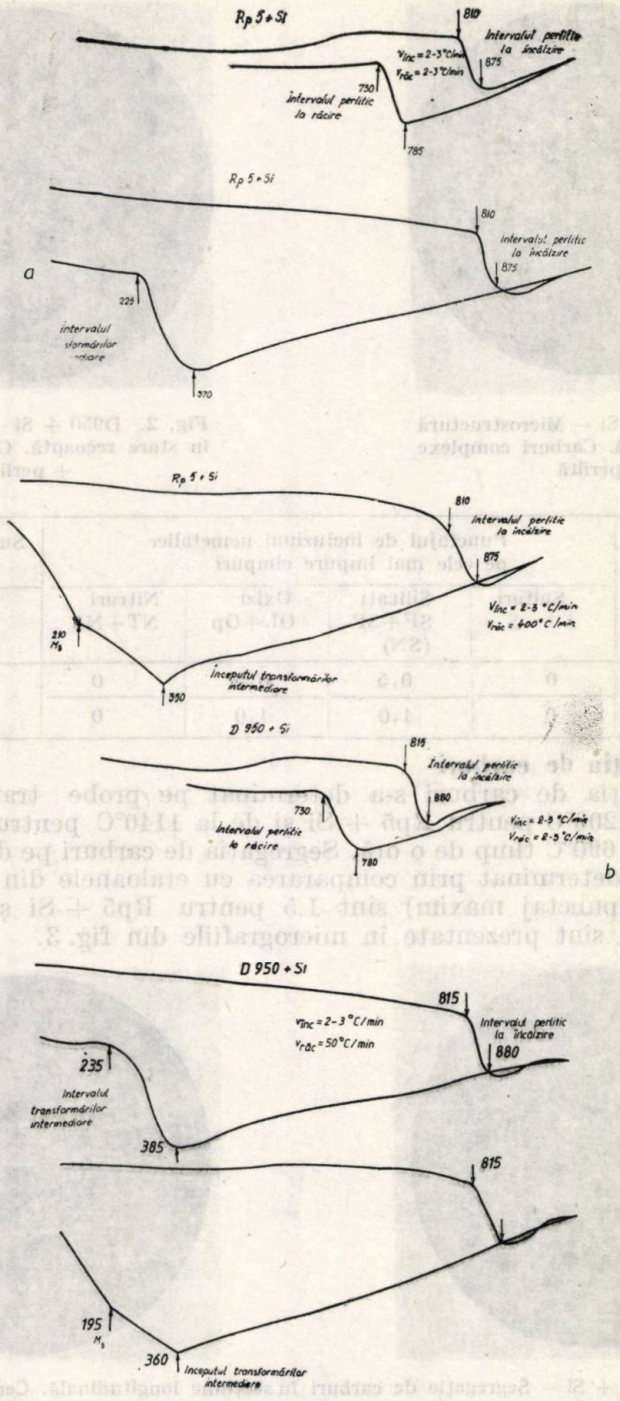


Fig. 1 Curbe dilatometrice

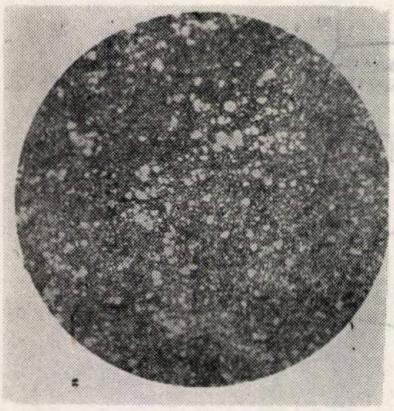


Fig. 1 d. Rp5 + Si — Microstructură în stare recoaptă. Carburi complexe + perlită

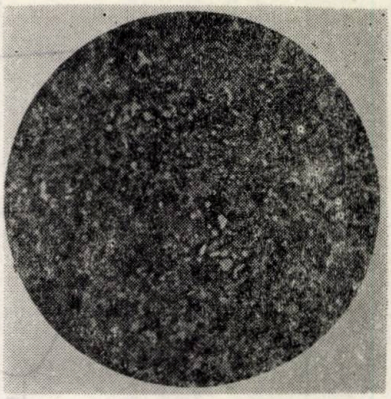


Fig. 2. D950 + Si — Microstructură în stare recoaptă. Carburi complexe + perlită.

Tabelul 3

Marca oţelului	Punctajul de incluziuni nemetalice pe cele mai impure cîmpuri				Suma punctajului acelaşi cîmp
	Sulfuri S	Silicaţi SF+SP (SN)	Oxizi OL+Op	Nitruri NT+NA	
Rp5 + Si	0	0,5	0,5	0	1,0
D950 + Si	0	1,0	1,0	0	1,0

Segregaţia de carburi

Segregaţia de carburi s-a determinat pe probe tratate termic: călire de la 1200°C pentru Rp5 + Si şi de la 1140°C pentru D950 + Si şi revenire la 690°C timp de o oră. Segregaţia de carburi pe direcţie longitudinală s-a determinat prin compararea cu etaloanele din STAS 7382. Rezultatele (punctaj maxim) sînt 1.5 pentru Rp5 + Si şi 2.0 pentru D960 + Si şi sînt prezentate în micrografiile din fig. 3.

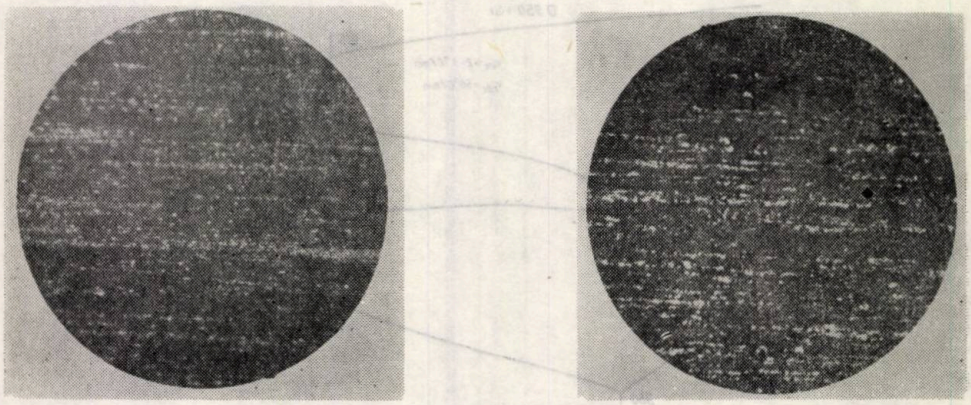


Fig. 3. a — Rp5 + Si — Segregaţie de carburi în secţiune longitudinală. Centrul probei. 1.5. Atac: nital 4%. 100:1 b — D950 + Si — Segregaţie de carburi în secţiune longitudinală. Centrul probei. Punctaj 2,0. Atac: nital 4%. 100 : 1

Segregaţia de carburi în secţiune transversală s-a determinat prin măsurarea mărimii maxime a cuiburilor de carburi. Rezultatele sînt 0,175 mm (Rp5 + Si) şi sînt prezentate în fig. 4.

Fig. 4. a — Rp5 + Si — Segregaţia de carburi în secţiune transversală. Centrul probei. Mărime cuib : 0,195 mm. Atac : nital 4%. 100 : 1
b — D950 + Si — Segregaţia de carburi în secţiune transversală. Centrul probei Mărime cuib : 0,198 mm. Atac : nital 4%. 100 : 1

5. Mărimea de grăunte, Snyder—Graff

Mărimea grăuntelui este o caracteristică de o importanţă din ce în ce mai mare. Randamentul sculelor şi tenacitatea depind de mărimea grăuntelui de austenită. Mărimea grăuntelui de austenită este influenţată de temperatura de călire şi timpul de menţinere, mărimea ambelor ridică dimensiunile grăuntelui de austenită. În general se consideră ca optimă mărimea de Snyder-Graff de 12—16. Determinarea indicelui Snyder—Graff pe probele din mărcile de oţel studiat, s-a efectuat după călire de la 1180°C pentru Rp5 + Si şi de la 1100°C pentru D950 + Si. Determinările s-au efectuat la microscopul metalografic pentru puterea de mărire: 1000 : 1. Microstructura probelor în stare călită pentru cele două mărci de oţeluri este prezentată în figura 5.

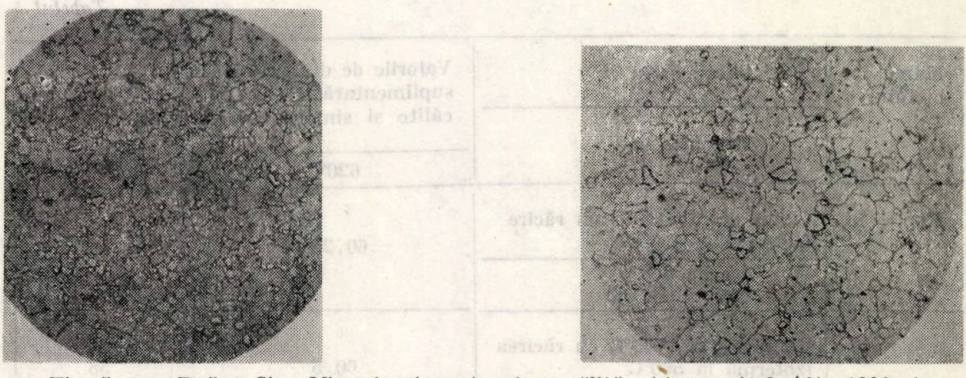


Fig. 5. a — Rp5 + Si — Microstructura în stare călită. Atac : nital 4%. 1000 : 1
b — D950 + Si — Microstructura în stare călită. Atac : nital 4%. 1000 : 1

6. Duritatea în stare călită și revenită. Austenită reziduală

Valorile de duritate Rockwell și cantitatea de austenită reziduală în stare călită de la 1180°C pentru Rp5 + Si și de la 1140°C pentru D950 + Si; în stare revenită la 550°C (Rp5 + Si) și la 540°C (D950+ Si) o dată, de două ori și de trei ori cu menținerea cîte o oră, sînt date în tabelul 4, iar microstructura în figurile 6, 7 și 8.

Tabelul 4

Marca oțelului	Călit de la / Revenit la	Duritate HRC în stare recoaptă	Duritate HRC pe probe călite și revenite		
		Austenită rezid. în stare călită	1×60′	2×60′	3×60′
			Austenită reziduală pe probe revenite ARV		
			1×60′	2×60′	3×60′
Rp5 + Si	Călire de la 1140°C, răcire izotermă la 560°C / Revenire la 550°C	65/21	65,5/9	65,5/6	66,5/3
D950+Si	Călire de la 1140°C, răcire izotermă la 56°C / Revenire la 540°C	63,5/22	64,5/12	66,5/7	66,5/5

7. Stabilitatea la cald

În tabelul 5 sînt indicate valorile medii de duritate HRC pe probe călite și triplu revenite 1h (la temperatura de călire și revenire corespunzătoare pentru fiecare marcă de oțel) și încălzite suplimentar timp de 4h la 620°C (jumătate din numărul total de probe) și la 640°C (cealaltă jumătate din numărul total de probe).

Tabelul 5

Marca oțelului	Călire de la / Revenire la	Valorile de duritate HRC după încălzire suplimentară și timp 4h, a probelor călite și simplu revenite, la :	
		620°C	640°C
Rp5 + Si	Călire de la 1180°C cu răcire izotermă la 550°C / Revenire, la 550°C 3×60	60,25	59
D950 + Si	Călire de la 1140°C cu răcirea izotermă la 560°C / Revenire, la 540°C 3×60	60.5	58

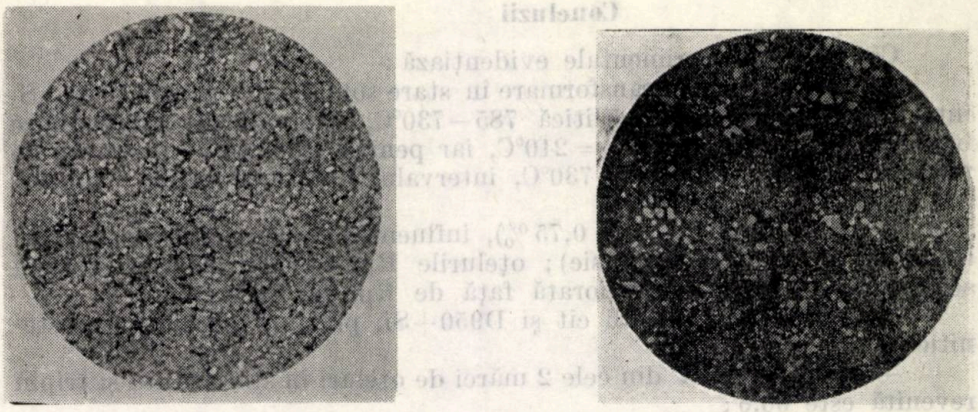


Fig. 6. a — Rp5 + Si Călit de la 1180°C și revenit 1 × 60′ la 550°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1
b — D950 + Si Călit de la 1140°C și revenit 1 × 60′ la 540°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1

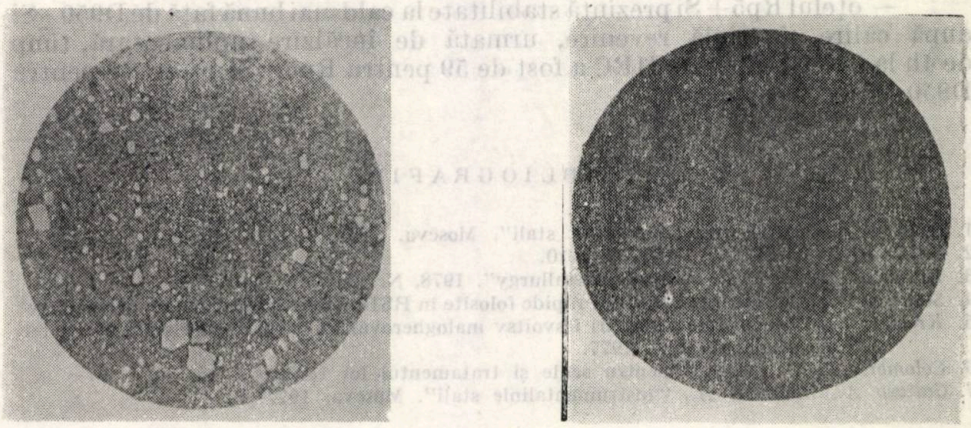


Fig. 7. a — Rp5 + Si Călit de la 1180°C și revenit 2 × 60′ la 550°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1
b — D950 + Si Călit de la 1140°C și revenit 2 × 60′ la 540°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1

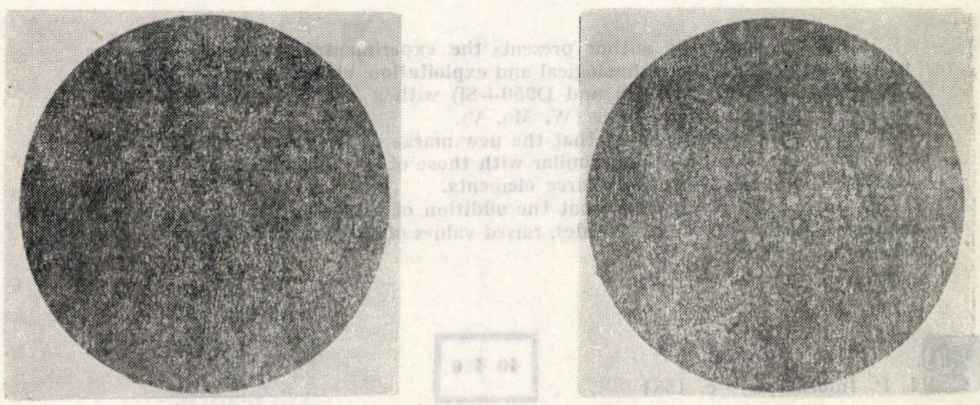


Fig. 8. a — Rp5 + Si Călit de la 1180°C și revenit 3 × 60′ la 550°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1
b — D950 + Si călit de la 1140°C și revenit 3 × 60′ la 540°C. Martensită + carburi + austenită reziduală. Atac : nital 4%. 400 : 1.

Concluzii

Cercetările experimentale evidențiază :

— intervalele de transformare în stare solidă sînt : pentru Rp5+Si intervalul transformare perlitică 785—730°C, intervalul de transformare bainitică 390—225°C și Ms = 210°C, iar pentru D950+Si intervalul de transformare perlitică 780—730°C, intervalul de transformare bainitică 385—235°C și Ms = 195°C ;

— adaosul de Si (cca. 0,75%), influențează segregația de carburi (punctaj, mărime și dispersie) ; oțelurile Rp5+Si și D950+Si avînd segregația de carburi ameliorată față de Rp5 și D950 ;

— atît oțelul Rp5+Si cît și D950+Si, prezintă granulație austenitică fină ;

— duritate HRC din cele 2 mărci de oțeluri în stare călită și triplu revenită este 66,6 ;

— diminuarea conținutului de W cu cca. 1% la oțelurile experimentale (Rp5+Si și D950+Si) nu a afectat duritatea oțelului în stare tratată termic ;

— oțelul Rp5+Si prezintă stabilitate la cald mai bună față de D950+Si după călire și triplă revenire, urmată de încălzire suplimentară, timp de 4h la 640°C ; duritate HRC a fost de 59 pentru Rp5+Si și de 58 pentru D950+Si.

BIBLIOGRAFIE

1. *Meskin B. C.*, "Osnovi legirovania stali". Moscva, 1964.
2. *Geller IO.'*, "MITOM". 1977, Nr. 10.
3. *Kasak A.*, *Dulis E. J.*, "Powder Metallurgy". 1978, Nr. 2.
4. *Stănescu N.*, „Clasificarea oțelurilor rapide folosite în RSR, domenii de utilizare, perspective"
5. *Kremnev S.*, "Isledovanie structuri i svoitsv malogherovannoi vistroepiskii stali, Met i termiceskaia abrabot. 1977.
6. *Colombier L. L.*, „Oțeluri pentru scule și tratamentul lor termic".
7. *Guliaev A.*, *Malinini H.*, "Instrumentalinie stali". Moscva, 1977.

Structural and Technological Characteristics for New Marks of Speed Steel (Rp5 + Si and D950 + Si)

In the paper the author presents the experimental researches in order to determine both the technological and exploitation characteristics of two new marks of tools steel (Rp5+Si and D950+Si) with a reduced contents of alloy elements, expensive and scarce (W, Mo, V).

The test results showed that the new marks of tools steel have technological and operation properties similar with those of the tools steel with a raised contents both expensive and scarce elements.

Also it was established that the addition of Si (0,8% Si) conducted to a uniform distribution of the carbides, raised values of hardness HRC after steeli ng return and tenacity.

I. P. Informația — c. 1554

40 450

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI SERIA CHIMIE-METALURGIE

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодичесхих журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliqués", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului Politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI SÉRIES CHEMISTRY-MÉTALLURGY

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE

parait tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l.extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa :

INSTITUTUL POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI ROMÂNIA

Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie–Metalurgie

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE – METALURGIE

TOMUL XLIII NUMĂRUL 4 ANUL 1981
OCTOMBRIE–DECEMBRIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" București. Splaiul Independenței 313. Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper trough ILEXIM import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest ROMANIA

SUMAR

SUMMARY

LA ANIVERSAREA A 100 DE ANI DE LA REORGANIZAREA „ȘCOALEI NAȚIONALE DE PODURI ȘI ȘOSELE" DIN BUCUREȘTI

Anul acesta se împlinesc 100 de ani de cînd inginerul Gheorghe Duca, fiind numit la 8 aprilie 1881 director al „Școalei de poduri și șosele" din București, a început o activitate de reorganizare a acestei școli pe care a reușit s-o pună în scurtă vreme pe picior de egalitate cu cele mai renumite instituții de învățămînt tehnic superior din Europa. Aceasta a permis să se acorde absolvenților noii școli dreptul de a se înscrie în corpul tehnic cu gradul de ingineri. Menționăm că pînă la acea dată școlile premergătoare, începînd cu Școala lui Gheorghe Lazăr înființată în anul 1818 și continuînd cu „Școala de drumuri și șosele" înființată în anul 1852, cu „Școala de ponți și șosele, mine și arhitectură" înființată în 1864 și cu „Școala de poduri, șosele și mine" înființată în 1867, pregăteau absolvenți care nu erau primiți în corpul tehnic decît în calitate de conducători tehnici, gradul de inginer fiind rezervat numai celor ce-și făcuseră studiile în străinătate.

De menționat că, în 1875 și mai tîrziu, în 1878, au fost luate unele măsuri în vederea transformării școlii de atunci într-o școală care să formeze ingineri, dar nu s-a reușit deoarece se urmărea să se pregătească specialiști în poduri, șosele, căi ferate, construcții, geniu industrial, metalurgie și mine în numai 4 ani de studii. Criticînd tendința de a face ingineri universali, Gheorghe Duca a arătat că este necesar ca aceste specialități să fie restrînse și că ar fi bine ca Statul, care face mari sacrificii bănești, să se îngrijească înainte de toate să-și formeze personalul trebuincios lucrărilor publice, adică specialiști în poduri, șosele și drumuri de fier. El a căutat să înlăture și celelalte deficiențe ale școlii de dinainte de 1881 și anume: pregătirea de bază slabă a elevilor, lipsa lor de disciplină, programe de cursuri foarte încărcate care conduceau la o predare superficială a materiilor respective, numărul mic de profesori care obliga pe un cadru didactic să predea pînă la 4—5 cursuri, lipsa de cunoștințe a elevilor în domeniul desenului tehnic, lipsa de exigență a profesorilor etc.. Astfel, el a introdus un an preparator înainte de anul I, precum și o disciplină foarte severă în școală, eliminînd pe toți elevii care nu învățau ritmic sau care nu corespundeau la examenul general de la finele anului. A întocmit programe noi, concentrînd pregătirea pe specialitatea drumuri, poduri și căi ferate. A acordat o mare atenție desenului tehnic și proiectelor, precum și practicii elevilor, care avea o durată de 3 luni, în

fiecare vară, aceştia lucrînd în această perioadă ca angajaţi în Serviciile publice. Tot lui Gheorghe Duca îi datorăm localul şcolii din Calea Griviţei, care a fost inaugurat la 2 octombrie 1886 şi completat ulterior cu alte clădiri.

În cei 100 de ani care au trecut de la reorganizarea „Şcoalei naţionale de poduri şi şosele" s-au făcut progrese remarcabile. Şcoala a căpătat un mare prestigiu la începutul secolului nostru. După primul război mondial, înfăptuindu-se unitatea naţională, nevoile crescînde de specialişti şi în alte domenii decît cel al construcţiilor au determinat ca în anul 1920 „Şcoala naţională de poduri şi şosele" să se transforme în „Şcoala politehnică din Bucureşti", cu 4 secţiuni (facultăţi) : secţia de construcţii, secţia de mecanică şi electricitate, secţia de mine şi metalurgie şi secţia industrială. La acestea în 1923 s-a adăugat secţia de silvicultură. După cel de-al doilea război mondial, în 1948, ca urmare a reformei învăţămîntului, „Şcoala politehnică din Bucureşti" a devenit Institutul politehnic Bucureşti. Facultăţile de construcţii, de mine şi de silvicultură s-au desprins şi au devenit institute de învăţămînt tehnic superior de sine stătătoare. În acelaşi timp a crescut numărul de facultăţi potrivit nevoilor unor noi specializări.

În prezent, Institutul politehnic Bucureşti are 12 facultăţi (Mecanică, Tehnologia construcţiilor de maşini, Mecanică agricolă, Transporturi Aeronave, Electrotehnică, Electronică, Energetică, Automatică, Metalurgie, Tehnologie chimică, Utilaje şi ingineria proceselor chimice), 27.300 studenţi, 600 doctoranzi, peste 1500 cadre didactice şi un personal tehnico-administrativ de 2.200 oameni ai muncii. Începînd din anul 1966 s-a construit un nou local al institutului. Astăzi institutul nostru dispune de spaţii de învăţămînt ce însumează peste 200.000 m², de o bibliotecă centrală cu peste 1.300.000 de volume şi de biblioteci de facultăţi, precum şi de un modern complex de cămine şi cantine studenţeşti în care se asigură condiţii corespunzătoare pentru 12.700 studenţi.

Aplicînd în mod creator concepţia care stă astăzi la baza învăţămîntului superior din ţara noastră, aceea a integrării sale organice cu cercetarea ştiinţifică şi cu producţia, în institutul nostru se pregătesc anual aproximativ 5000 de ingineri, subingineri şi licenţiaţi în chimie, specialişti cu un larg profil, capabili să se adapteze la cerinţele tot mai exigente ale ştiinţei şi tehnicii contemporane. În cadrul activităţii de cercetare ştiinţifică, personalul didactic soluţionează probleme importante ale economiei noastre naţionale, îmbogăţind în acelaşi timp tezaurul ştiinţei şi al tehnicii.

În modul acesta Institutul politehnic Bucureşti, continuînd tradiţiile frumoase ale „Şcoalei naţionale de poduri şi şosele", aduce astăzi un aport tot mai însemnat la dezvoltarea patriei noastre, la ridicarea ei pe culmi ale progresului şi ale civilizaţiei.

COMITETUL DE REDACŢIE

Decembrie 1981

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 517.43

OPERATORI INTEGRALI CARE GENERALIZEAZĂ ECUAȚIILE DIFERENȚIALE

VI. FORMULE DE MEDIE PENTRU SOLUȚIILE ANALITICE ALE ECUAȚIILOR POLICALORICE ȘI META CALORICE ÎN p VARIABILE SPAȚIALE

M. N. ROȘCULEȚ*

În această lucrare autorul obține formule de medie pentru soluțiile analitice în stratul $T = R^p \times [0, \eta_1]$ ale ecuațiilor de tip parabolic

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 W}{\partial x_p^2} + b\frac{\partial W}{\partial t} = 0,$$

obține de asemenea formule de medie pentru ecuațiile (4) și (9).

1. Să considerăm în stratul $T: R^p \times [0, t_1]$ funcția analitică în $p+1$ variabile $f(x_1, x_2, \ldots, x_p, t)$ și punctul

$$(x_1 + a_1 h u_1, \ldots, x_p + a_p h u_p, \; t + bh^2) \in R^p \times [0, t_1]$$

cu a_i, h, u_i, b parametri reali.

Putem scrie cu $x = (x_1, x_2, \ldots, x_p)$; $(x_1 + a_1 hu_1, \ldots, x_p + a_p h u_p) = (x + ahu)$, următoarea desfășurare

$$f(x + ahu, t + bh^2) = f(x, t) +$$

(1)

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(a_1 hu_1)^{k_1} \ldots (a_p h u_p)^{k_p} (bh^2)^{n-k_1-\cdots-k_p}}{k_1! \ldots k_p! (n - k_1 - k_2 - \ldots - k_p)!} \frac{\partial^n f(x, t)}{\partial x_1^{k_1} \ldots \partial x_p^{k_p} \partial t^{n-k_1-\cdots-k_p}}$$

2. Fie acum integrala

$$(2) \quad I = \frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} du_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u_1^2 - \ldots - u_p^2) f(x + ahu, \; t + bh^2) \, du_p$$

Manuscris primit la data de 10 aprilie 1981
* Prof. dr. doc. ing., Catedra Matematică III

deoarece avem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u^s e^{-u^2}\,du = \begin{cases} \dfrac{(2m-1)!!}{2^m}\sqrt{\pi} & \text{dacă } s = 2m, \\ 0, & \text{dacă } s = 2m+1, \end{cases}$$

utilizînd desfăşurarea (1) obţinem integrînd termen cu termen, relaţia

$$I = \frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}}\int_{-\infty}^{+\infty} du_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u_1^2 - \ldots - u_p^2)\, f(x + ahu, \; + bh^2)\, du_p =$$

$$= f(x,\, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_1^{2k_1} a_2^{2k_2} \ldots a_p^{2k_p} b^{n-2k_1-\cdots-2k_p}}{(2k_1)!\,(2k_1)! \ldots (2k_p)!\,(n-2k_1-\ldots-2k_p)!} \times$$

$$\times \frac{(2k_1-1)!!\ldots(2k_p-1)!!}{2^{k_1+k_2+\cdots+k_p}} \times h^{2n-2k_1-\cdots-2k_p} \times$$

$$\times \frac{\partial^n f(x,\, t)}{\partial x_1^{2k_1} \ldots \partial x_p^{2k_p}\, \partial t^{n-2k_1-\cdots-2k_p}}.$$

Să înlocuim pe n cu $n + k_1 + k_2 + \ldots + k_p$, obţinem

$$I = f(x,\, t) + \sum_{\substack{n=1 \\ 0 \leqslant k_1+\cdots+k_p \leqslant n}}^{\infty} \frac{a_1^{2k_1} \ldots a_p^{2k_p} b^{n-k_1-\cdots-k_p}}{(2k_1)! \ldots (2k)\,(n-k_1-\ldots-k_p)} \times$$

$$\times \frac{(2k_1-1)!! \ldots (2k_p-1)!!}{2^{k_1+k_2+\cdots+k_p}} \cdot h^{2n} \frac{\partial^{n+k_1+\cdots+k_p} f(x,\, t)}{\partial x_1^{2k_1} \partial x^{2k_2} \ldots \partial x_p^{2k_p}\, \partial t^{n-k_1-\cdots-k_p}}$$

în care dacă mai facem înlocuirile $\dfrac{(2k_i-1)!!}{2^{k_i}(2k_i)!} = \dfrac{1}{2^{2k_i} k_i!}$,

devine

$$I = f(x,\, t) + \sum_{n=1}^{\infty} h^{2n} \frac{a_1^{2k_1} \ldots a_p^{2k_p} b^{n-k_1-\cdots-k_p}}{2^{2(k_1+\cdots+k_p)}\, k_1!\, k_2! \ldots k_p!\,(n-k_1-\ldots-k_p)!} \times$$

$$\times \frac{\partial^{n+k_1+\cdots+k_p} f(x,\, t)}{\partial x_1^{2k_1} \partial x_2^{2k_2} \ldots \partial x_p^{2k_p}\, \partial t^{n-k_1-\cdots-k_p}}$$

care se scrie sub forma remarcabilă

$$I = f(x, b) + \sum_1^{\infty} \frac{h^{2n}}{n!} \left[\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \left(\frac{a_2}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + \right.$$

(3)

$$\left. + b \frac{\partial}{\partial t} \right]^{(n)} f(x, t)$$

Am demonstrat următoarea

Teorema 1. O funcție f, analitică în stratul $T = R^p \times [0, t_1]$ satisface următoarea relație integrală

$$\frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2} \mathrm{d}u_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_p^2} f(x + ahu, t + bh^2)\, \mathrm{d}u_p =$$

(3)

$$= f(x, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{h^{2n}}{n!} \left[\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + b \frac{\partial}{\partial t} \right]^{(n)} f(x, t)$$

pentru orice $(x + a\,h\,u,\ t + b\,h^2)$ interior lui $R^p \times [0, t_1]$ cu $a_i,\ b,\ h > 0$ numere reale.

3. Să presupunem acum că f este o soluție analitică în stratul T a ecuației cu derivate parțiale

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2}\right)^2 + \left(\frac{a_2}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_p^2} + b \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \tag{4}$$

din relația (3) rezultă

Teorema 2. Soluțiile analitice în stratul T, ale ecuației cu derivate parțiale (4) verifică pentru orice $(x + ahu,\ t + bh^2)$ interior lui T următoarea formulă de medie

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi^p}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2} \mathrm{d}u_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_p^2} f(x + ahu, t + bh^2)\, du_p \tag{5}$$

4. Să presupunem că f este o soluție analitică în stratul T a ecuației metacalorice

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x_p^2} + b \frac{\partial u}{\partial t} + \lambda u = 0; \tag{6}$$

în această situație avem pentru s natural

$$\left(\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + b \frac{\partial}{\partial t} \right)^{(s)} u = (-1)^s \lambda^s u$$

care introdusă în relaţia integrală (3) ne dă

$$\mathrm{I} = \left(1 + \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{h^{2n}\lambda^n}{n!}\right) u = \exp\,(-h^2\lambda)\cdot u \tag{7}$$

Teorema 3. Soluţiile analitice în stratul T ale ecuaţiei cu derivate parţiale (6) satisfac relaţia de medie

$$\exp\,(-h^2\lambda)\cdot f(x,t) = \frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2}\,\mathrm{d}u_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_p^2} f(x + hau,\ t + hh^2)\,\mathrm{d}u_p \tag{8}$$

pentru orice $(x + ahu,\ t + bh^2)$ interior lui T.

5. Să presupunem că f este o soluţie a ecuaţiei

$$E^{(n+1)}(u) = \left[\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x} + b\,\frac{\partial}{\partial t}\right]^{n+1} u(x,t) = 0 \tag{9}$$

adică f este policalorică de ordin $n+1$. În această situaţie relaţia integrală (3) devine

$$\frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2}\,\mathrm{d}u_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_p^2} f(x + ahu,\ t + bh^2)\,\mathrm{d}u =$$

$$= f(x,t) + \sum_1^n \frac{h^{2k}}{k!} E^k(u). \tag{10}$$

Să notăm

$$\mu_0(u) = \frac{1}{\pi^{\frac{p}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2}\,\mathrm{d}u_1 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_p^2} f(x + ahu,\ t + bh^2)\,\mathrm{d}u_p \tag{11}$$

şi să introducem la fel ca în cazul unei variabile spaţiale (Miron Nicolescu [1], pag. 56) mediile succesive

$$\mu_s(f,h) = \frac{2}{h^2} \int_0^h h'\mu_{s-1}(f,h')\,\mathrm{d}h', \tag{12}$$

folosind desfăşurarea (10) obţinem

$$\mu_s(f,h) = f(x,t) + \sum_1^n \left(\frac{1}{k+1}\right)^s \frac{h^{2k}}{k!} E^{(k)} f(x,t) \tag{12'}$$

Din (10) şi (12) obţinem următoarea

Teorema 4. Soluțiile analitice în stratul $T = R^p \times [0, t_1)]$, ale ecuației policalorice de ordin $n + 1$, anume

$$\left[\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} + b\frac{\partial}{\partial t}\right]^{(n+1)} u(x, t) = 0,$$

în p variabile spațiale verifică formula de medie

$$(13) \qquad \begin{vmatrix} 1 & 1 & \ldots & 1 \\ 1 & \frac{1}{2} & \ldots & \frac{1}{n+1} \\ 1 & \frac{1}{2^n} & \ldots & \frac{1}{(n+1)} \end{vmatrix} \quad f(x, t) = \quad \begin{vmatrix} \mu_0(f, h) & 1 & \ldots & 1 \\ \mu_1(f, h) & \frac{1}{2} & \ldots & \frac{1}{n+1} \\ \mu_n(f, h) & \frac{1}{2^n} & \ldots & \frac{1}{(n+1)^n} \end{vmatrix}$$

pentru orice $(x + a\,h\,u,\ t + b\,h^2)$ interior lui T.

BIBLIOGRAFIE

1. *Miron Nicolescu*, Ecuația iterată a căldurii. Studii și Cercet. mat. V, 3—4, 1954

Opérateurs intégraux qui généralisent les équations différentielles. VI. Formules de moyenne pour les solutions analytiques des équations polyacaloriques et méta caloriques en p variables spatiales.

Dans ce travail l'auteur obtient des formules de moyenne pour les solutions analytiques dans la couche $T = R^p \times [0, \tau_1]$ des équations de type parabolique

$$\left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2} + \ldots + \left(\frac{a_p}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 W}{\partial x_p^2} + b\frac{\partial W}{\partial t} = 0,$$

Il obtient également des formules de moyenne pour les équations (4) et (9).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 519.214

ASUPRA CARACTERISTICILOR NUMERICE ALE VARIABILELOR ALEATOARE ASOCIATE MULȚIMILOR CONVEXE ÎN SPAȚIUL M_2

R. F. CONSTANTIN*

În această lucrare se definesc și se studiază proprietățile momentelor de ordinul k, $k \in N$, pentru variabilele aleatoare ξ_B, introduse în ([4], [5]) stabilindu-se legătura acestora cu integralele de distanță din M_2 în sensul lui W. Blaschke ([1]), în cazul cînd $B \subset M_2$ este o mulțime convexă sau aproape convexă. De asemenea, se formulează problema momentelor în geometria integrală a spațiului M_2 și se indică legătura cu problema momentelor din teoria probabilităților. Sînt date condiții necesare pentru rezolvarea acestei probleme.

1. Momentele lungimilor de coardă și legătura cu integralele de distanță

Vom presupune cunoscută geometria spațiului minkowskian M_2 ([2], [3]).

Fie $B \subset M_2$ o mulțime boreliană și mărginită.

Definiția 1.1. Se numesc integrale de distanță, funcționalele

$$T_k(B) = \int_{B \times B} \lambda^{-1}(\varphi) \| \overline{P_1P_2} \|^k \, dP_1 \, dP_2, \quad k \in Z \tag{1.1}$$

unde $\lambda(\varphi)$ este curbura minkowskiană a izoperimetricei (T) din spațiul M_2 ([4], $dv = dP_1 dP_2$ măsura elementară a mulțimii perechilor de puncte (P_1, P_2) din M_2 ([4]), iar φ amplitudinea vectorului $\overline{P_1P_2}$ a cărui normă minkowskiană s-a notat cu $\| \overline{P_1P_2} \|$.

Teorema 1.1. *Pentru orice mulțime boreliană, convexă și mărginită* $B \subset M_2$ *avem*

$$T_k(B) = \frac{2}{(k+2)(k+3)} \int_{g \cap B \neq \Phi} \| g \cap B \|^{k+3} \, dg, \quad k = -1, 0, 1, \ldots \tag{1.2}$$

Manuscris primit la data de 6 iulie 1981

* Lector dr., Catedra Matematică II

unde dg este măsura elementară a dreptelor din M_2 ([3], [4]). Într-adevăr, înlocuind expresia măsurii $d\nu = dP_1 dP_2$ din ([4]) se obține :

$$T_k(B) = \int_{g\cap B\neq\Phi} \left[\int_{0\leqslant\rho_1,\ \rho_2\leqslant\|g\cap B\|} |\rho_2-\rho_1|^{k+1}\, d\rho_1 d\rho_2 \right] dg \tag{1.3}$$

de unde prin integrare în raport cu ρ_1 și ρ_2 se obține (1.2).

Relația (1.2) pune în evidență sub semnul integral variabila aleatoare $\xi_B(g)$, ([5]) și astfel sîntem conduși la următoarea :

Definiția 1.2. Fie $B \subset B' \subset M_2$ două mulțimi boreliene mărginite. Se numește moment de ordin k pentru variabila aleatoare ξ_B în raport cu funcția de repartiție relativă $F_{B/B'}$([5]), numărul real notat $M_k[\xi_B]$ și dat de

$$M_k[\xi_B] = \int_{\mathbb{R}} x^k\, dF_{B/B'}(x) = \frac{\int_{g\cap B\neq\Phi} \xi_B^k\, dg}{\int_{g\cap B'\neq\Phi} dg}, \quad k\in\mathbb{N} \tag{1.4}$$

întrucît în cîmpul de probabilitate $\{G, K, P\}$, P este o probabilitate condiționată egală cu cîtul a două măsuri , ([5]).

În cazul $B = B'$, obținem

$$M_k[\xi_B] = \int_{\mathbb{R}} x^k\, dF_B(x) = \frac{\int_{g\cap B\neq\Phi} \xi_B^k(g)\, dg}{\int_{g\cap B\neq\Phi} dg}, \quad k\in\mathbb{N}, \tag{1.5}$$

F_B fiind funcția absolută de repartiție dată în ([5]).

Teorema 1.2. Dacă $B \subset M_2$ este o mulțime borelianǎ, convexă, cu frontiera rectificabilă și de lungime minkowskiană L_B atunci integralele de distanță $T_k(B)$ și momentele de ordin $k \in N$, ale variabilei aleatoare ξ_B satisfac

$$T_k(B) = \frac{2L_B}{(k+2)(k+3)} M_{k+3}[\xi_B], \quad k = -1, 0, 1, \ldots \tag{1.6}$$

În adevăr, folosind formula lui Crofton [4] și relația (1.1) se obține imediat (1.6).

Teorema 1.3. Pentru orice mulțime borelianǎ și mărginită $B \subset M_2$ are loc inegalitatea :

$$T_k(B) \geqslant \frac{2}{(k+2)(k+3)} \int_{g\cap B\neq\Phi} \|g\cap B\|^{k+3}\, dg, \quad k = -1, 0, 1, \ldots \tag{1.7}$$

Într-adevăr pentru $B \subset M_2$ nu neapărat convexă, mulțimea $g \cap B$ nu-i neapărat un segment. Întrucît $g \cap B$ este o reuniune de segmente disjuncte pentru g fixat, rezultă:

$$\sup_{P_1, P_2 \in g \cap B \neq \Phi} \{\| \overline{P_1 P_2} \|\} \geqslant \| g \cap B \| \tag{1.8}$$

Presupunînd că am translatat segmentele mulțimii lineare $g \cap B$ în lungul dreptei g fixate și făcînd integrarea obținem:

$$T_k(B) = \int\limits_{\substack{g \cap B \neq \Phi \\ 0 \leqslant \rho_1, \rho_2 \leqslant \| g \cap B \|}} [|\rho_2 - \rho_1|^{k+1} \, \mathrm{d}\rho_1 \mathrm{d}\rho_2] \, \mathrm{d}g +$$

$$+ \int\limits_{\substack{g \cap B \neq \Phi \\ \| g \cap B \| \leqslant \rho_1, \rho_2 \leqslant \sup \| \overline{P_1 P_2} \| \\ P_1, P_2 \in g \cap B \neq \Phi}} [|\rho_2 - \rho_1|^{k+1} \, \mathrm{d}\rho_1 \mathrm{d}\rho_2] \, \mathrm{d}g \tag{1.9}$$

Întrucît în (1.9) ambii termeni din membrul drept sînt pozitivi, după efectuarea integrării în primul termen , se obține evident (1.7).

Definiția 1.3. O mulțime mărginită $B \subset M_2$, se numește aproape convexă dacă pentru orice dreaptă $g \in G$, cu excepția unei mulțimi de drepte de măsură nulă, mulțimea $g \cap B$ este un segment.

Teorema 1.4. Pentru orice mulțime boreliană $B \subset M_2$, mărginită și aproape convexă integralele de distanță $T_k(B)$ satisfac egalitatea

$$T_k(B) = \frac{2}{(k+2)(k+3)} \int\limits_{g \cap B \neq \Phi} \| g \cap B \|^{k+3} \, \mathrm{d}g \tag{1.10}$$

Acest lucru decurge din (1.9) întrucît în ipoteza teoremei, a doua integrală din membrul doi este extinsă la o mulțime de drepte de măsură nulă și deci este zero.

§.2. Problema momentelor în geometria integrală a spațiului M_2

Problema momentelor a fost pusă pentru prima dată în cadrul geometriei integrale de către W. Blaschke ([1]), în cazul spațiilor euclidiene și abordată în aceleași spații și de către L. Santaló ([6]), R. Sulanke ([7]), nefiind pînă în prezent total rezolvată.

În spațiul M_2, problema momentelor constă în găsirea condițiilor necesare și suficiente pentru existența unei mulțimi boreliene, mărginită și convexă $B \subset M_2$ astfel încît pentru $C_k > 0$ dați în prealabil, $k = 0, 1, \ldots$, integralele puterilor coardelor $\xi_B(g) = \| g \cap B \|$ să satisfacă

$$\int\limits_{g \cap B \neq \Phi} \xi_B^k(g) \, \mathrm{d}g = C_k \quad , \quad k = 0, 1, \ldots \tag{2.1}$$

Mai general în ce condiții există $B \subset M_2$, boreliană, mărginită, nu neapărat convexă astfel ca pentru $C_k > 0$ dați, să aibă loc (2.1). În cele ce urmează vom da în spațiul M_2 condiții necesare pentru rezolvarea acestei probleme, generalizînd rezultatele din spațiul euclidian E_2([7]).

Să presupunem că pentru $C_k > 0$ dați în prealabil, există o rezolvare a problemei momentelor, în sensul că există o mulțime boreliană, mărginită $B \subset M_2$ astfel că variabilele aleatoare asociate ξ_B au integralele puterilor coardelor satisfăcînd (2.1). Întrucît $B \subset M_2$ este mărginită există α și β pozitivi astfel ca

$$0 < \alpha = \sup_{g \cap B \neq \Phi} \|g \cap B\| \leqslant \beta$$

Fie $F\eta$, funcția de repartiție a variabilei aleatoare $\eta = \frac{1}{\beta}\xi_B$

Atunci evident:

$$F_\eta(x) = F_B(\beta x)\ ,\ F_\eta(x) = \begin{cases} 0 & x \leqslant 0 \\ 1 & x > 1 \end{cases}, \tag{2.2}$$

$$M_k[\eta] = \frac{1}{\beta^k} M_k[\xi_B] = \frac{1}{\beta^k} \cdot \frac{C_k}{C_0} = a_k,\ C_0 = \int_{g \cap B \neq \Phi} \mathrm{d}g, \qquad k \in \mathbb{N}$$

$$\int_0^1 x^n (1-x)^k \,\mathrm{d}F_\eta(x) > 0,\ \forall n, k = 0, 1, \ldots \tag{2.3}$$

$$\sum_{p=0}^{k} (-1)^p C_k^p \int_0^1 x^{n+p} \,\mathrm{d}F_\eta(x) > 0, \tag{2.4}$$

Folosind (2.2), din (2.4) rezultă:

$$\sum_{p=0}^{k} (-1)^p C_k^p \, a_{n+p} > 0,\ \ n, k = 0, 1, \ldots \tag{2.5}$$

relație care datorită lui $a_k = \frac{C_k}{\beta^k c_0}$ conduce la

$$\frac{1}{C_0} \sum_{p=0}^{k} (-1)^p C_k^p \frac{C_{n+p}}{\beta^{n+p}} > 0,\ n,\ k = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{2.6}$$

Teorema 2.1. O condiție necesară pentru rezolvarea problemei momentelor în geometria integrală a spațiului M_2 constă în existența unui număr $\beta > 0$, astfel încît pentru $C_k > 0$ dați, să fie satisfăcute relațiile (2.6).

Legătura problemei momentelor din geometria integrală a spațiului M_2 cu problema momentelor din teoria probabilităților este posibilă da-

torită prezenței funcției de repartiție absolută F_B asociată variabilei aleatoare ξ_B[5]. Rezultă următoarea

Consecința 2.1. Existența unei mulțimi boreliene și mărginite $B \subset M_2$ pentru care funcția de repartiție F_B asociată variabilelor aleatoare ξ_B, are momentele $M_k[\xi_k] = \frac{C_k}{C_0}$, cere cu necesitate existența unui număr $\beta > 0$ astfel ca C_k să satisfacă relația (2.6).

BIBLIOGRAFIE

1. *Blaschke, W.*, Vorlesungen uber Integral geometrie, Berlin (1955)
2. *Bussemann, H.*, The fundation of Minkowskian Geometry, Comm. Meth. Helv. 24, 156–187, (1950)
3. *Chakerian, G. D.*, Integral Geometry in the Minkowski Plane Duke. Math. 29, 375–382 (1962)
4. *Constantin, F. R.*, Măsuri invariante pentru familii de varietăți în spațiul M, Bul. IPB, seria chimie, Tom XXXIX, nr. 1 (1977)
5. *Constantin, F. R.*, Variabile aleatoare și funcții de repartiție asociate mulțimilor convexe din spațiul M, Bul. IPB, seria mecanică, Tom XXXIX, nr. 3, (1977)
6. *Santaló, L.*, On the first two moments of measure of a random set Ann math, Stat, 18 37–59 (1948)
7. *Sulanke, R.*, Die Verteilung der Sehnenlängen an ebenen und raumlichen Figuren Mat. Nachrihten, 23, 1, 51–74, (1961).

Les caractéristiques numériques des variables aléatoires associées aux multitudes convexes de l'espace M_2

Dans cet article on donne la définition et on étudie les propriétés des moments d'ordre $k \in N$ pour les variables aléatoires ξ_B en [4], [5]. On en obtient des théorèmes destinées à caracteriser les multitudes convexes ou à peu pres convexes en employant les intégralés de distance.

On y présente en bref le problème des moments dans la géométrie intégrale de l'espace M_2 et les conditions nécessaires pour en obtenir la solution.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

Cz.: 5 19. 214

ASUPRA METODEI DE ESTIMARE DE CVASI-MINIM X^2 PENTRU VARIABILE DEPENDENTE

MARIANA CRAIU *

În lucrare prezentăm metode de estimare de cvasi-minim X^2 pentru variabile aleatoare legate în lanț cu legături complete. Se discută existența și consistența acestor estimații. Lucrarea generalizează rezultatele obținute pentru procese Markov de Andrieu C, Bui Trong Lieu în [2].

Vom prezenta metoda de estimare de cvasi-minim X^2 pentru sisteme aleatoare cu legături complete.

După [1], dacă $(X, \mathscr{X})$ și $(W, \mathscr{W})$ sînt spații măsurabile și $\{u(., x), x \in X\}$ este o familie de aplicații ale lui W în el însuși, dacă P este o funcție definită pe $W \times \mathscr{X}$ astfel că pentru $(\forall)\ w \in W$, $P(w.,)$ este o probabilitate pe $\mathscr{X}$ și $P(., A)$ este o funcție mărginită și $\mathscr{W}$ — măsurabilă (P este probabilitatea de trecere de la $(W, \mathscr{W})$ la $(X, \mathscr{X})$), atunci sistemul

$\{(W, \mathscr{W}), (X, \mathscr{X}), u(., x), P(., A)\}$ este un sistem cu legături complete omogen.

În [1] se arată că există un cîmp de probabilitate și un șir de v.a $(\xi_n)_{n \in N}$ definite pe Ω cu valori în X astfel ca

$$P_w(\xi_1(\omega) \in A) = P(w, A)$$

$$P_w(\xi_{n+1}(\omega) \in A \mid \xi_j(\omega) = x_j\ 1 \leqslant j \leqslant n) = P(u(w, x^{(n)}), A)$$

Pentru fiecare l și $n \in N^*$ fie $P_l^{(n)}$ funcția definită pe $W \times \mathscr{X}^{(l)}$ prin:

$$P_l^{(n)} = P_{.} = P$$

$$P_l^{(n)}(w, A^{(l)}) = \int_X P(w, \mathrm{d}x)\ P_l^{(n-1)}(u(w,x)\,;\, A^{(l)}) =$$

$$= P_w(\xi_n(\omega) \in A_1, \ldots, \xi_{n+l-1}(\omega) \in A_l),\ n > 1.$$

$$(A^{(l)} = A_1 \times A_2 \times \ldots \times A_l,\ A_i \in \mathscr{X}, 1 \leqslant i \leqslant l)$$

Manuscris primit la data de 30 martie 1981.
* Lector dr., Catedra Matematici III

Vom considera cazul sistemelor aleatoare cu legături complete omogene uniform ergodice.

Pentru aceste sisteme există pentru fiecare $l \in N$ o probabilitate P_l^{∞} pe $\mathcal{X}^{(l)}$ astfel ca:

$$\lim_{n\to\infty} P_l^{(n)}(w, A^{(l)}) = P_l^{\infty}(A^{(l)})$$

uniform în raport cu $w \in W$, $l \in N$, $A^{(l)} \in \mathcal{X}^{(l)}$

Dintre clasele de lanțuri ce îndeplinesc această condiție fac parte lanțurile de tip G pentru care:

$$|P_l^{(n)}(w, A^{(l)}) - P_l^{\infty}(A^{(l)})| < L\, e^{-\lambda\sqrt{n}}\ , \quad (\forall)\ n \in N$$

Vom presupune că probabilitățile limită $P_l^{\infty}(A^{(l)})$ depind de un parametru θ, $\theta \in \Theta \subset R$

Presupunem că sînt îndeplinite condițiile:

C_1: există o familie de mulțimi $\{A_i\}$, $i \in I$, $i = 1, 2, \ldots, l$ cu proprietățile $A_i \in \mathcal{X}$,

$$\bigcup_1^l A_i = X,\ A_i \cap A_j = \Phi,\ i \neq j,\ P_1^{\infty}(A_i, \theta) > 0$$

pentru orice $\theta \in \Theta$, $i \in I$.

C_2: probabilitățile limită $P_1^{\infty}(A_i, t)$ sînt funcții continue de t.

Definiție. Funcția $t_n = t(\xi_1(\omega), \ldots, \xi_n(\omega))$ este o funcție de estimație de cvasi-minim X^2 de coeficient $\alpha \geqslant 1$ dacă

$$X_n^2(t_n, \omega) \leqslant \alpha \inf_{\theta\in\Theta} X_n^2(\theta, \omega)$$

unde, am notat:

$$X_n^2(t, \omega) = \sum_1^l \frac{[\nu_n(A_i, \omega) - nP_1^{\infty}(A_i, t)]^2}{nP_i^{\infty}(A_i, t)}\ , \quad n \in N^*$$

cu

$$\nu_n(A_i, \omega) = \sum_{j=1}^n \Phi_{\xi_j(\omega)}(A_i)$$

unde Φ_x este măsura degenerată cu masa 1 în x și 0 în rest.

În legătură cu existența estimațiilor definite mai sus are loc

Teorema 1. Dacă familia de mulțimi $\Gamma(\omega)$ este selectivă există cel puțin un estimator de cvasi-minim X^2, unde cu $\Gamma(\omega)$ am notat:

$$\Gamma(\omega) = \{\theta, \Phi \in \Theta,\ X^2(\theta, \omega) \leqslant \alpha \inf_{s\in\Theta} X^2(s, \omega)\}$$

Demonstrația teoremei rezultă din Teorema III. [2]

În legătură cu consistența estimațiilor de cvasi-minim X^2 are loc:

Teorema 2 Estimațiile obținute prin metoda de cvasi-minim X^2 converg aproape sigur către valoarea adevărată θ_0 a parametrului θ,, dacă oricare ar fi θ', $\theta'' \in \Theta$, $\theta' \neq \theta''$

$$|P_1^{\infty}(A_i, \theta') - P_1^{\infty}(A_i, \theta'')| = \lambda \neq 0.$$

Demonstrație

Din definiție, $X_n^2(t_n, \omega) - \alpha \inf_{\theta} X^2(\theta, \omega) \leqslant 0$

sau

$$X_n^2(t_n, \omega) - \alpha X^2(\theta_0, \omega) \leqslant 0$$

Vom arăta că pentru orice $U_0 = U(\theta_0)$ și orice $t \in CU_0$,

$$X^2(t, \omega) - \alpha X^2(\theta_0, \omega) > 0$$

ceea ce arată că t_n aparține lui $U(\theta_0)$ și astfel rezultă că șirul $(t_n)_{n \in N}$ este puternic consistent.

Putem scrie:

$$|\nu_n(A_i, \omega) - nP_1^{\infty}(A_i, \theta)| \geqslant$$

$$\geqslant |\nu_n(A_i, \omega) - nP_1^{\infty}(A_i, \theta)| - n|P_1^{\infty}(A_i, \theta) - P_1^{\infty}(A_i, \theta)|$$

În [1] s-a arătat că $\frac{\nu_n(A_i, \omega)}{n}$ converge aproape sigur către $P_1^{\infty}(A_i, \theta_0)$ pentru orice $w \in W$, $i \in I.$, ceea ce înseamnă că pentru $(\forall)\ \varepsilon > 0 (\exists) N(\varepsilon, \omega)$ astfel încît pentru $n > N(\varepsilon, \omega)$

$$\left| \frac{\nu_n(A_i, \omega)}{n} - P_1^{\infty}(A_i; \theta_0) \right| < \varepsilon$$

Deoarece $P_1^{\infty}(A_i, \theta)$ sînt funcții continue de θ, $P_1^{\infty}(A_i, \theta) \to P_1^{\infty}(A_i, \theta_0)$ aproape singur ceea ce înseamnă că putem scrie că pentru $\theta \in \overline{CU}_0$ există $A_{i_0} \in \{A_i\}_{i \in I}$ astfel ca:

$$\left| \frac{\nu_n(A_{i_0}, \omega)}{n} - P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta)| \geqslant \right| P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta_0) -$$

$$-P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta)| - \left| \frac{\nu_n(A_{i_0}\, \nu\omega)}{n} - P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta_0) \right| \geqslant \lambda - \varepsilon > 0$$

ε este arbitrar și-l alegem astfel ca $\varepsilon < \lambda$.

Am pus condiția că $\theta \in CU_0$ pentru că numai astfel diferența $|P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta) - P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta_0)|$ poate fi constantă

Pe de altă parte

$$\sum_1^l P_1^{\infty}(A_i, \theta) = 1$$

deci

$$P_1^{\infty}(A_{i_0}, \theta) < P_1^{\infty}(X, \theta) = M$$

În continuare:

$$\frac{1}{n}|X^2(t, \omega) - \alpha X^2(\theta_0, \omega) = \sum_1^l \frac{\left[\frac{\nu_n(A_i, \omega)}{n} - P_1^{\infty}(A_i, t)\right]^2}{P_1^{\infty}(A_i, t)} -$$

$$-\alpha \sum_1^l \frac{\left[\frac{\nu_n(A_i, \omega)}{n} - P_1^{\infty}(A_i, \theta_0)\right]^2}{P_1^{\infty}(A_i, \theta_0)} \geqslant$$

$$\geqslant \frac{(\lambda - \varepsilon)^2}{M} - \frac{\varepsilon^2}{M} = \frac{\lambda(\lambda - 2\varepsilon)}{M} = \frac{\lambda^2}{M} > 0$$

$$\left(\text{am luat } \varepsilon = \frac{\lambda}{3}\right)$$

ceea ce demonstrează teorema

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Iosifescu*, „Slucianiie sistemî sî polnîmi sviazami" Rev. Roum. Math. pures" 1968, nr. 8
2. *Audrieu C., Bui Trong Lieu, C. Legrand*, „Selecteurs et estimateurs du X^2 quasi-minim et du Ψ^2 quasi-minim. Rev. Roum. nr. 10, 1972
3. *M. Bolez*, „Probleme de inferență statistică pentru modele aleatoare discrete" Teză de doctorat 1966
4. *M. Craiu*, „Inferență statistică pentru sisteme cu legături complete omogene" Teză de doctorat 1974

On the Method of X^2 Cvasi-Minim for Dependent Variables

In this paper we present the X^2 cvasi-minim method of estimation for connected random variables in chain with complet connection.

The existence and consistence of these estimators are discussed. The paper generalizes results obtained by Andrieu C, Bui Trong Lieu în [2] for Markov processes.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C. Z.: 5 19. 5

SISTEME DE ÎNMAGAZINARE ȘI REGĂSIRE A INFORMAȚIILOR BAZATE PE O LOGICĂ ω — VALENTĂ.

A. FILIPOIU*

În această lucrare se introduce noțiunea de sistem de înmagazinare și regăsire a informațiilor ω-valent, un limbaj formal adecvat, un sistem de axiome și se demonstrează completitudinea sa.

În cele ce urmează vom introduce noțiunea de sistem de înmagazinare și regăsire a informațiilor ω-valent, un limbaj formal adecvat, un sistem de axiome și vom demonstra completitudinea sa. În continuare J este un lanț mărginit avînd tipul de ordine $= \omega$.

Definiția 1. *Un sistem de înmagazinare și regăsire a informațiilor ω-valent* (s.î.r.i. ω — v.), este un cuadruplu $\mathscr{S} = \langle X, A, R_I, U\rangle$, unde X este mulțimea obiectelor sistemului, A este mulțimea descriptorilor, R_I o echivalență pe A și $U : A \to DL_2^X$ este o funcție a.î.: i) dacă $a, b \in A$, $(a, b) \in R_I$, $a \neq b$, atunci $U(a)(x)(\alpha) \wedge U(b)(x)(\alpha) = 0$ pentru orice $x \in X$ și $\alpha \in J$.

ii) $\bigcup\limits_{\substack{(a,\,b)\in R_I \\ \alpha\in J}} \{x \mid U(a)(x)(\alpha) = 1\} = X$ pentru orice $b \in A$.

Observații. a) Relația R_I realizează partiția mulțimii A a descriptorilor în clase de echivalență numite atribute.

b) Funcția U descrie spectrul „nuanțelor" unui descriptor, iar egalitatea $U(a)(x)(\alpha) = 1$, va semnifica faptul că obiectul $x \in X$ posedă „nuanța" α a descriptorului a.

c) Condiția ii) arată că față de [2] s-a renunțat la condiția ca pentru orice atribut și nuanță date să existe un obiect din X care să posede această nuanță față de cel puțin un descriptor al atributului dat.

Considerînd mulțimea A finită și relația de echivalență R_I fixată vom construi un limbaj infinitar în modul următor:

Definiția 2. *Alfabetul* limbajului infinitar notat cu $L_A(\omega)$ constă din: 1) o mulțime de constante $\{a/a \in A\}$; 2) constantele t, f și T, F; 3) simbolurile $\vee$, $\wedge$, $\rightarrow$, $\{\varphi_\alpha\}_{\alpha\in J}$, $\{\overline{\varphi}_\alpha\}_{\alpha\in J}$, $\vee$ [1]; 4) simbolurile $\mathbf{V}$, $\mathbf{\Lambda}$, $\Rightarrow$, $\neg$; 5) simbolul de egalitate, „=".

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981
* Lector dr., Catedra Matematici I

Definiția 3. Mulțimea *termenilor* $\mathscr{T}_A(\omega)$ a limbajului $L_A(\omega)$ este definită recursiv prin :

1) $t, f, a \in \mathscr{T}_A(\omega)$ pentru orice $a \in A$;

2) dacă $t_1, t_2 \in \mathscr{T}_A(\omega)$ atunci $t_1 \vee t_2$, $t_1 \wedge t_2$, $t_1 \to t_2$, $\varphi_\alpha(t_1)$, $\overline{\varphi}_\alpha(t_1) \in \mathscr{T}_A(\omega)$;

3) dacă $(t_n)_{n \in N}$ este un șir de termeni, atunci $\vee^{(1)}(t_n \mid n \in N)$ este termen.

Definiția 4. Mulțimea $\mathscr{F}_A(\omega)$ a *formulelor* limbajului $L_A(\omega)$ se definește recursiv prin :

1) $T, F \in \mathscr{F}_A(\omega)$ și dacă $t_1, t_2 \in \mathscr{F}_A(\omega)$ atunci $t_1 = t_2 \in \mathscr{F}_A(\omega)$;

2) dacă $\Phi, \psi \in \mathscr{F}_A(\omega)$ atunci $\neg\Phi$, $\Phi \mathbf{V} \psi$, $\Phi \mathbf{\Lambda} \psi$, $\Phi \Rightarrow \psi \in \mathscr{F}_A(\omega)$.

Definiția 5. Admitem următoarele *axiome* :.

1) substituțiile axiomelor calculului propozițional cu formule din $L_A(\omega)$;

2) substituțiile axiomelor algebrelor Lukasiewicz ω - valente cu termeni din $L_A(\omega)$ (incluzînd axiomele egalității) ;

3) $\varphi_\alpha(a) \wedge \varphi_\alpha(b) = f$ pentru orice $(a, b) \in R_I$ $a \neq b$, $\alpha \in J$;

5) $\vee^{(1)}\{\varphi_\alpha(b) \mid (b, a) \in R_I \ \alpha \in J\} = t$, pentru orice $a \in A$.

Ca reguli de deducție considerăm doar modus ponens.

Fiind dat $\mathscr{S} = < X, A, R_I, U >$ un s.î.r.i. ω-v., vom defini inductiv $|t|_{\mathscr{S}} : X \to DL_2$, $t \in \mathscr{T}_A(\omega)$ astfel : $|a|_{\mathscr{S}} = U(a)$, $|t|_{\mathscr{S}} = 1$, $|f|_{\mathscr{S}} = 0$,
$|t_1 \vee t_2|_{\mathscr{S}} = |t_1|_{\mathscr{S}} \vee |t_2|_{\mathscr{S}}$, $|t_1 \wedge t_2|_{\mathscr{S}} = |t_1|_{\mathscr{S}} \wedge |t_2|_{\mathscr{S}}$, $|t_1 \to t_2|_{\mathscr{S}} = |t_1|_{\mathscr{S}} \to |t_2|_{\mathscr{S}}$
$|\varphi_\alpha(t)|_{\mathscr{S}} = \varphi_\alpha(|t|_{\mathscr{S}})$, $|\overline{\varphi}_\alpha(t)|_{\mathscr{S}} = \overline{\varphi}_\alpha(|t|_{\mathscr{S}})$, $|\vee^{(1)}(t_n \mid n \in N|_{\mathscr{S}} = \bigcup_{n \in N} |t_n|_{\mathscr{S}}$
unde în membrii drepți sînt utilizate operațiile din DL_X^2, iar $x \to y = \overline{\varphi}_1(x) \vee y$ (1 semnificînd aici ultimul element al lui J).

Vom defini inductiv $\| \Phi \|_{\mathscr{S}} \in L_2$, unde $\Phi \in \mathscr{F}_A(\omega)$ astfel :
$\| T \|_{\mathscr{S}} = 1$, $\| F \|_{\mathscr{S}} = 0$, $\| t_1 = t_2 \|_{\mathscr{S}} = \begin{cases} 1, & \text{dacă } |t_1|_{\mathscr{S}} = |t_2|_{\mathscr{S}} \\ 0, & \text{dacă } |t_1|_{\mathscr{S}} = |t_2|_{\mathscr{S}} \end{cases}$ $\| \Phi \mathbf{V} \psi \|_{\mathscr{S}} =$
$= \| \Phi \|_{\mathscr{S}} \vee \| \psi \|_{\mathscr{S}}$, $\| \Phi \mathbf{V} \psi \|_{\mathscr{S}} = \| \Phi \|_{\mathscr{S}} \wedge \| \psi \|_{\mathscr{S}}$, $\| \neg \Phi \|_{\mathscr{S}} = \neg \| \Phi \|_{\mathscr{S}}$, unde în membrii drepți sînt operațiile din L_2.

Teorema 1. Dacă Φ este o teoremă în $L_A(\omega)$ (fapt notat cu $\vdash \Phi$) atunci pentru orice s.î.r.i.ω — v., $\mathscr{S}$, are loc egalitatea $\| \Phi \|_{\mathscr{S}} = 1$.

Demonstrație. Remarcînd faptul că $\| \Phi_1 \|_{\mathscr{S}} = 1$ și $\| \Phi_1 \Rightarrow \Phi_2 \|_{\mathscr{S}} = 1$ implică $\| \Phi_2 \|_{\mathscr{S}} = 1$, rămîne să arătăm că pentru orice axiomă Φ are loc egalitatea $\| \Phi \|_{\mathscr{S}} = 1$. Se remarcă faptul că $\| \ \|_{\mathscr{S}}$ a fost astfel definită încît orice axiomă de tipul 1) și 2) din def. 5 să proprietatea că $\| \Phi \|_{\mathscr{S}} = 1$; vom verifica acest fapt și pentru cele de tipul 3) și 4). Egalitatea $\| \varphi_\alpha(a) \wedge \varphi_\alpha(b) = f \|_{\mathscr{S}} = 1$ este echivalentă cu $\| \varphi_\alpha(a) \wedge \varphi(b) \|_{\mathscr{S}} = 0$, care este echivalentă cu $(|\varphi_\alpha(b)|_{\mathscr{S}} \wedge |\varphi_\alpha(b)|_{\mathscr{S}})(x)(\alpha) = 0$ pentru orice $x \in X$, $\alpha \in J$, care este echivalentă cu $U(a)\ (x)\ (\alpha) \wedge U\ (b)\ (x)\ (\alpha) = 0$, care este adevărată conform definiției 1 ; analog $\| \vee^{(1)}\{\varphi_\alpha(b) \mid (b, a) \in R_I(\alpha \in J\} = t \|_{\mathscr{S}} = 1$ este echivalentă cu $\bigcup_{\substack{(b, a) \in R_I \\ \alpha \in J}} \| \varphi_\alpha(b) \|_{\mathscr{S}} = \bigcup_{\substack{(a, b) \in R_I \\ \alpha \in J}} \varphi_\alpha(|b|_{\mathscr{S}}) = \bigcup_{\substack{(a, b) \in R_I \\ \alpha \in J}} \varphi_\alpha(U, b)) = 1$ care este echivalentă cu $\bigcup_{(a, b) \in R_I} \varphi_\alpha(U(b)(x)(\beta) = 1$, pentru orice $x \in X$, $\beta \in J$, care nu este

altceva decît $\bigcup_{\substack{(a,\,a)\in R_I \\ \alpha\in J}} U(b)(x)(\alpha) = 1$, care este adevărată conform definiţiei 1.

Teorema 2. (completitudinea pentru termeni). Pentru orice termeni t_1, t_2 avem $\vdash t_1 = t_2$ dacă şi numai dacă $|t_1|_{\mathscr{S}} = |t_2|_{\mathscr{S}}$, oricare ar fi $\mathscr{S}$ s.î.r.u. ω-v..

Demonstraţie. Dacă $\vdash t_1 = t_2$ atunci $\|t_1 = t_2\|_{\mathscr{S}} = 1$ pentru orice $\mathscr{S}$, conform teoremei 1, adică $|t_1|_{\mathscr{S}} = |t_2|_{\mathscr{S}}$. Pentru a demonstra reciproca, introducem pe $\mathscr{T}_A(\omega)$ următoarea relaţie $t_1 \equiv t_2 \overset{\text{def}}{\Leftrightarrow} \vdash t_1 = t_2$ Avînd în vedere axiomele alese în $L_A(\omega)$ rezultă că relaţia de mai sus este o echivalenţă şi în plus $\mathscr{T}_A(\omega)/\equiv$ este o algebră Lukasiewicz ω-valentă complet chrysippiană. Să considerăm în această algebră următoarea familie de „reuniuni" (care va fi numărabilă în ipoteza card $A \leqslant, \aleph_0$)

$$F = \{[\vee^{(1)}\varphi_\alpha(b)/(b, a) \in R_I,\ \alpha \in J\}]_\equiv\ \alpha < \omega,\ a \in A\}$$

Conform [1] există o mulţime $X \neq \Phi$ şi un monomorfism de algebre Lukasiewicz $h : \mathscr{T}_A(\omega)/_\equiv \to (DL_2)^X$, care păstrează reuniunile din F. Vom construi următorul s.î.r.i. ω-v., $\mathscr{S} = <X, A, R_I, U>$, unde funcţia $U : A \to (DL_2)^X$ este dată prin $U(a)(x) = h([a]_\equiv)(x)$. Să arătăm că U satisface cerinţele i, ii) ale definiţiei 1. Într-adevăr în $\mathscr{T}_A(\omega)/\equiv$, avem $[\varphi(a)]_\equiv \wedge [\varphi(b)]_\equiv = 0$ (conform axiomei 3 din definiţia 5) şi deci $(U(a) \wedge U(b))(x)(\alpha) = h([a]_\equiv)(x)(\alpha) \wedge h[b]_\equiv)(x)(\alpha) = h([\varphi_\alpha(a)]_\equiv \wedge [\varphi_\alpha(b)]_\equiv)(x)(\alpha) = 0$; de asemenea, folosind faptul că h păstrează reuniunile din F şi axioma 4 din definiţia 5, rezultă următoarele egalităţi: $1 = h([\vee^{(1)}\{\varphi_\alpha(b)/(b, a) \in R_I,\ \alpha \in J\}]_\equiv) = h(\vee\{[\varphi_\alpha(b)]_\equiv/(b,\ a(\in R_I \alpha \in J\}) = \bigcup\{h([\varphi_\alpha(b)]_\equiv)|(b, a(\in R_I,\ \alpha \in J\} = \bigcup_{\substack{(b,\,a)\in R_I \\ \alpha\in J}} \varphi_\alpha(h[(b]_\equiv)$, deci $\bigcup_{\substack{(b,\,a)\in R_I \\ \alpha\in J}} \varphi_\alpha U(b) = 1$, de unde obţinem $\bigcup_{\substack{(b,\,a)\in R_I \\ \alpha\in J}} = \{x/U(b)(x)(\alpha) = 1\} = X$ pentru orice $a \in A$, ceea ce reprezintă cerinţa ii) a definiţiei 1. Se poate arăta prin inducţie că pentru s.î.r.i. ω v., astfel construit este adevărată egalitatea $|t|_{\mathscr{S}} = h([t])_\equiv)$, oricare $t \in \mathscr{T}_A(\omega)$. Dacă $|+ t_1 = t_2$ atunci $[t_1]_\equiv) \neq [t_2]_\equiv$, deci $h([t_1]_\equiv) \neq h([t_2]_\equiv) =$ adică $|t_1|_{\mathscr{S}} \neq |t_2|_{\mathscr{S}}$ şi reciproca din enunţ este astfel probată.

Teorema 3. (completitudinea pentru formule) Dacă Φ este o formuă din $L_A(\omega)$, atunci $\vdash \Phi$ dacă şi numai dacă $\|\Phi\|_{\mathscr{S}} = 1$ pentru orice s.î.r.i.ω-v.$\mathscr{S}$.

Demonstraţie. Dacă $\vdash \Phi$ atunci $\|\Phi\|_{\mathscr{S}} = 1$, conform teoremei 1. Pentru a demonstra reciproca se procedează astfel: presupunem prin absurd că $\|\Phi\|_{\mathscr{S}} = 1$ oricare ar fi $\mathscr{S}$, şi $|+\Phi$. Extindem axiomele limbajului $L_A(\omega)$ la o mulţime maximal consistentă de formule care să nu conţină pe Φ pe care o notăm cu H. Introducem pe $\mathscr{T}_A(\omega)$ următoarea relaţie de echivalenţă: $t_1 \approx t_2 \overset{\text{def}}{\Leftrightarrow} H \vdash t_1 = t_2$. Considerînd algebra ω-avalentă Lukasiewicz $\mathscr{T}_A(\omega)/\approx$, se poate construi în acelaşi mod ca şi în teorema 2 un s.î.r.i.ω-v. $\mathscr{S}$, în care să avem $\|\psi\|_{\mathscr{S}} = 1$ dacă şi numai dacă $\psi \in H$, deci $\|\Phi\|_{\mathscr{S}} = 0$, ceea ce contrazice presupunerea făcută.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. Filipoiu*, Some remarks on the representation theorem of Moisil, Discrete Mathematics 33 (1981)
2. *G. Georgescu*, Sisteme de înmagazinare și regăsire a informațiilor bazate pe o logică θ-valentă, St. cerc. mat. 2, 1977
3. *W. Marek, Z. Pawlak*, Math. foundations of information storage and retrieval systems, Part 1, CC Pas Reports 135, 1974
4. *Gr. C. Moisil*, Essais sur les logiques non chrysippiennes, Ed. Acad. R.S.R., 1972

Information Storage and Retrieval Systems Based on ω-Valent Logics

In this paper the author presents the notion of information storage and retrieval system based on ω-valent logics.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 539. 1: 535.632

INTERSECȚII DE NIVELE ATOMICE

A. LUPAȘCU, I. M. POPESCU, ȘT. TUDORACHE *

Este prezentată succint teoria intersecțiilor de nivele atomice. Se analizează cazul particular al efectului Hanle în starea $5^2P_{3/2}$ a ^{85}Rb și se descriu montajul experimental și rezultatele obținute.

1. Introducere

Energiile nivelelor atomice se pot modifica prin acțiunea unor cîmpuri externe, electrice sau magnetice. Dacă două nivele se apropie la o „distanță energetică" egală cu lărgimea lor naturală, se obține intersecția acelor nivele [1]. În aceste condiții, ambele stări pot fi excitate coerent prin absorbția aceluiași foton. Ca urmare, apar interferențe, care modifică distribuția unghiulară sau polarizarea radiației reemise de atomi. Prelucrarea semnalelor dă informații prețioase asupra unor mărimi atomice importante: constantele structurii hiperfine, timpul mediu de viață τ, factorii Landé g etc. Rezultatele nu sînt afectate de lărgirea Doppler, puterea de rezoluție a metodei fiind limitată numai de lărgimile naturale ale nivelelor care se intersectează. Studiile se pot face atît asupra stărilor excitate cît și asupra celor fundamentale.

2. Teoria intersecțiilor de nivele

Un caz particular îl constituie intersecția subnivelelor atomice în cîmp nul. Acest caz a fost studiat de Hanle [2] încă în 1924. Justificarea teoretică a efectului Hanle a fost făcută de Weisskopf [3] și Breit [4]. În 1959, Franken și colaboratorii [5, 6] au cercetat intersecțiile de nivele în cîmp diferit de zero, fenomen care apoi a devenit o metodă independentă de studiu. Pentru tratarea teoretică vom nota cu $|m>$, $|m'>$, ... subnivelele Zeeman ale stării fundamentale și cu $|\mu>$, $|\mu'>$, ... cele ale stării excitate. Nivelele excitate aparțin diverșilor termeni de structură fină și hiperfină și sînt legate de cele fundamentale prin tranziții de dipol

Manuscris primit la data de 7 iulie 1981.
* Șef lucrări; Prof. dr. ing.; Conf. dr. fiz., Catedra Fizică.

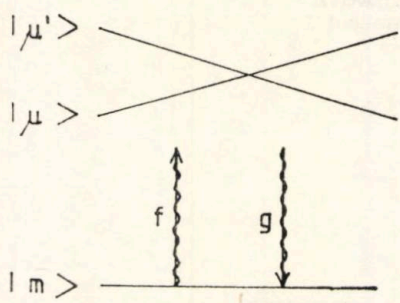


Fig. 1. — Schema nivelelor energetice

electric. Pentru o anumită valoare a cîmpului magnetic extern H are loc intersecţia subnivelelor $|\mu>$ şi $|\mu'>$, ca în figura 1.

Calculul formei reale a semnalului trebuie să ţină seama de lărgimea naturală a nivelelor, de distribuţia spectrală $I(\omega)$ a radiaţiei excitatoare, de deplasarea între frecvenţa de rezonanţă atomică şi cea de excitare etc. Notînd cu $\bar{f}$ şi $\bar{g}$ polarizările radiaţiei de excitare şi, respectiv, a celei reemise şi cu $\bar{d}$ operatorul de dipol electric, elementele de matrice de tranziţie se scriu :

$$f_{\mu m} = <F_s\mu \,|\, \bar{f}.\bar{d} \,|\, F_i m>;$$
$$g_{m'\mu} = <F_i m' \,|\, \bar{g}.\bar{d} \,|\, F_s\mu>, \tag{1}$$

în care am indicat explicit şi numerele cuantice totale pentru nivelul superior F_s şi pentru cel inferior F_i, iar indicele superior prim înseamnă reemisi e

Efectuînd calculele [7—9] se obţine expresia intensităţii radiaţiei reemise :

$$R(\bar{f}, \bar{g}) = C \sum_{F_s F_s'} \sum_{\substack{mm' \\ \mu\mu'}} \frac{f_{\mu m} f'_{m\mu'} g_{\mu' m'} g'_{m'\mu}}{1 + i\,\tau\,\omega_{\mu\mu'}} \cdot$$

$$\int_0^\infty I(\omega) \left[\frac{1}{i(\omega_{\mu m} - \omega)\tau + \frac{1}{2}} - \frac{1}{i(\omega_{\mu' m} - \omega)\tau - \frac{1}{2}} \right] d\omega, \tag{2}$$

unde C este o constantă de detecţie, iar frecvenţele se exprimă prin $\omega_{\mu\mu'} = \omega_{F_s\mu, F_s'\mu'} = \dfrac{E_{F_s\mu} - E_{F_s'\mu'}}{\hbar}$ şi $\omega_{\mu m} = \omega_{F_s\mu, F_i m} = \dfrac{E_{F_s\mu} - E_{F_i\mu}}{\hbar}$

În practică se întîlnesc frecvent două cazuri : excitarea monocromatică şi cea de bandă largă. Expresia radiaţiei reemise pentru excitare monocromatică cu laseri se obţine imediat punînd în relaţia (2) $\omega = \omega_0$ [10, 11]. Ne vom ocupa în cele ce urmează mai amănunţit de cazul în care $I(\omega)$ este considerat constant. Din (2) se obţine relaţia lui Breit [4, 12, 13] :

$$R(\bar{f}, \bar{g}) = K \sum_{F_s F_s'} \sum_{\substack{m m' \\ \mu\,\mu'}} \frac{f_{\mu m} f'_{m\mu'} g_{\mu' m'} g'_{m'\mu}}{1 + i\tau\omega_{\mu\mu'}} \tag{3}$$

Dacă se intersectează numai două nivele, ca în figura (1), forma semnalului este ușor de intuit. Relația (3) se scrie sub forma :

$$R(\bar{f}, \bar{g}) = R_0 + \frac{A}{1 - i\tau\omega_{\mu\mu'}} + \frac{A^*}{1 + i\tau\omega_{\mu\mu'}} = R_0 + S, \qquad (4)$$

unde R_0 este o parte constantă neinteresantă, iar S este semnalul util, A fiind produsul matricial de la numărător. Menționăm că în general semnalul este mult mai slab decît fondul, $\frac{S}{R_0} = 10^{-5} \div 10^{-2}$.

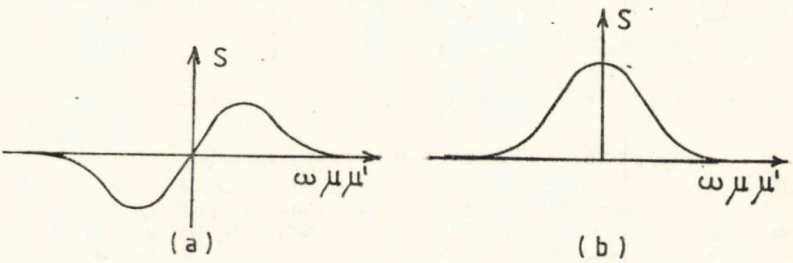


Fig. 2. — Semnalul intersecției de nivele sub forma :
a) curbei Lorentz
b) curbei de dispersie

Dacă A este real, semnalul are forma curbei Lorentz din figura 2a, iar dacă este imaginar se înregistrează curba de dispersie din figura 2b.

Natura mărimii A este determinată de direcțiile de polarizare $\bar{f}, \bar{g}$ și de direcția intensității cîmpului magnetic extern aplicat.

Se demonstrează că singurele cazuri în care apar intersecții de nivele sînt $|\Delta\mu| = 1,2$.

Prezentăm în continuare rezultatele obținute într-un caz concret [8, 9].].

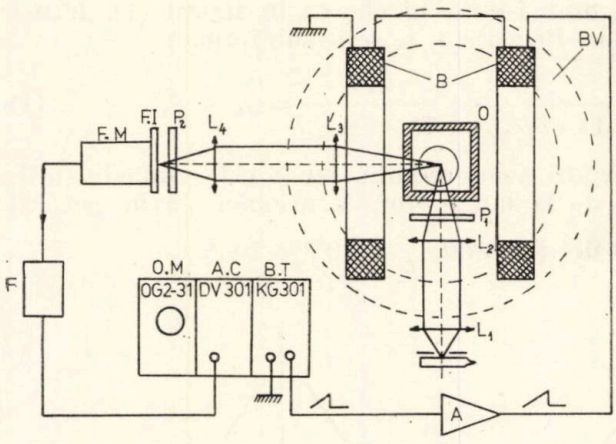
3. Efectul Hanle în starea $5^2 P_{2/3}$ a atomilor de ^{85}RB

Montajul experimental este descris în figura 3. Înregistrarea se efectuează pe un osciloscop cu memorie OM, de tip OG 2—31. Etajul diferențial AC funcționează ca un amplificator compensator care elimină semnalul constant R_0, pe ecran apărînd doar semnalul Hanle. Geometria sistemului permite numai detecția intersecțiilor cu $|\Delta\mu| = 2$. Stabilitatea montajului, electronică, de temperatură, de cîmp magnetic, este mai bună de 5.10^{-3}.

Figura 4 reprezintă fotografia semnalului, obținut prin baleierea de mai multe ori a ecranului, sincronă cu modificarea intensității cîmpului magnetic.

Curba este inversă față de cea din figura *2a* din cauza polarizării fotomultiplicatorului.

Timpul de viață τ rezultă prin fitarea curbei experimentale cu relația teoretică (4). Apare însă o dificultate de calcul, legată de numărul mare de subnivele Zeeman care se intersectează în cîmp nul. Atomii de ^{85}Rb au



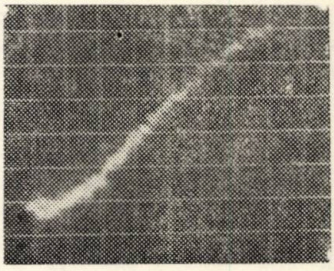


Fig. 4

← Fig. 3

Fig. 3. — Schema instalaţiei experimentale

E — lampă de excitare; L_i — lentile; P — polarizatori; O — celulă de rezonanţa termostatată; B — bobine Helmholtz; BV — bobine pentru anularea componentei verticale a cîmpului magnetic terestru; $F.I$ — filtru interferenţial; F. M. — fotomultiplicator; F — filtru electronic; $O.M.$ — osciloscop cu memorie; $A.C$ — amplificator compensator; BT = baza de timp; A — amplificator de baleiaj.

Fig. 4. — Semnalul Hanle (pentru mărirea preciziei de determinare a lui $H_{1/2}$ se foloseşte doar una din aripile curbei, care este simetrică). Pe orizontală cîmpul magnetic 1 div = 0,76 Gauss, $H = 0$ se găseşte în stinga jos; pe verticală intensitatea semnalului în unităţi arbitrare.

două subnivele inferioare în starea $5^2S_{1/2}$, cu $F_i = 2, 3$ şi patru subnivele excitate în starea $5^2P_{3/2}$, cu $F_s = 1;2;3;4$ $\left(\mathrm{I} = \frac{5}{2}\right)$.

Fiecare din subnivelele excitate are un alt factor Landé şi deci nu există o expresie unică pentru frecvenţele $\omega_{\mu\mu'}$. De aceea, este necesar să scriem efectiv dependenţa de F_s:

$$E_{F_s\mu} - E_{F_s'\mu'} = \Delta E_0 + \mu_0 H\,(\mu g_{F_s} - \mu' g_{F_s'}), \tag{5}$$

unde ΔE_0 este despicarea hiperfină în cîmp magnetic nul, μ_0 este magnetonul Bohr—Procopiu, iar g_{F_s} şi $g_{F_s'}$ factorii Landé. Calculul detaliat [9] duce însă la concluzia că peste 99% din semnal rezultă din intersecţiile subnivelelor cu $F_s = F_{s'} = 4$.

De aceea se poate aproxima expresia intensităţii reemise, luînd în considerare doar aceste subnivele. Rezultă:

$$\tau = \frac{\hbar}{\mu_0 H_{1/2}}, \tag{6}$$

unde $H_{1/2}$ este cîmpul magnetic la care semnalul scade la jumătate faţă de valoarea sa în cîmp nul. Rezultatul numeric este $\tau = (26 \pm 1{,}8)$ ns, în bună concordanţă cu alte studii teoretice şi experimentale.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. I. Agârbiceanu, I. M. Popescu,* Metode optice ale spectroscopiei hertziene, Editura Academiei, București, 1970.
2. *W. Hanle,* Z. Physic *30,* 93, 1924.
3. *V. Weisskopf,* Ann. Physic *9,* 23, 1931.
4. *G. Breit,* Rev. Mod. Phys. *5,* 91, 1933.
5. *P. Franken,* Phys. Rev. *121,* 508, 1961.
6. *F. Colegrove, P. Franken, R. Levis, R. Sands,* Phys. Rev. Lett, *3,* 420, 1959.
7. *Șt. Șt. Tudorache,* Studii și Cerc. Fizică, *29,* 949, 1977.
8. *A. I. Lupașcu, I. M. Popescu, Șt. Șt. Tudorache.* Rev. Roum. Phys. *22,* 923, 1977.
9. *A. I. Lupașcu, I. M. Popescu, Șt. Șt. Tudorache,* Rev. Roum. Phys. *23,* 301, 1978.
10. *G. Series,* Proc. Phys. Soc. *89,* 1017, 1966.
11. *A. Gallagher, A. Luris,* Phys. Rev. *36A,* 87, 9164.
12. *M. Rose, R. Caravillano,* Phys. Rev. *122,* 1185, 1961.
13. *H. Stroke, G. Fulop, S. Kelpner, O. Redi,* Phys. Rev. Lett. *21,* 61, 1968.

Theory of Level Crossing

The theory of level crossing is briefly presented. The experimental set-up for the Hanle effect in the $5^2P_{3/2}$ state of ^{85}Rb is described, together with the obtained results.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 537.32

EFECT DE TERMOELECTRET IN CAPRILATUL DE COLESTEROL

V. POPESCU, RODICA BENA, IULIANA CUCULESCU *

Lucrarea prezintă formarea unui termoelectret în caprilatul de colesteril. S-a înregistrat curentul electric și diferența de potențial de-a lungul probelor în funcție de temperatură. S-au pus în evidență variații remarcabile ale curentului și ale diferenței de potențial pe probă la temperaturile corespunzătoare tranzițiilor de fază: cristal solid-lichid izotrop, lichid izotrop-mezofază colesterică, mezofază colesterică-cristal solid.

Introducere

În 1943 Costa Ribeiro a semnalat un efect de separare a sarcinilor electrice la tranziția de fază lichid-solid în materiale dielectrice. Acest efect conduce la formarea unui termoelectret în aceste substanțe, atunci cînd ele cristalizează [1].

Ulterior s-a constatat că efectul Costa Ribeiro poate să apară la orice tranziție de fază a dielectricilor, cu excepția evaporării și lichefierii [2], [3].

Kapustin [4] a raportat existența efectului de termoelectret în n—azoxyanisol la tranziția de fază cristal lichid-cristal solid.

Noi am semnalat apariția efectului de termoelectret în lauratul de colesteril [5], la tranziția de fază lichid izotrop-cristal lichid.

În lucrarea de față se prezintă cîteva rezultate ale studiului formării de termoelectreți în caprilatul de colesteril (octanoat).

Experimental

Caprilatul de colesteril a fost încapsulat prin capilaritate între electrozi plan paraleli de SnO_2, separați prin distanțori Mylar și etanșați cu rășină epoxidică.

Celulele astfel obținute au fost studiate în montajul din fig. 1.

Electrozii probei au fost conectați la un microvoltammeter (picoampermetru) de curent continuu tip T.R. 1452, unul din ei fiind legat la pămînt. Celulele au fost încălzite atît prin circulație de ulei cît și într-un

Manuscris primit la data de 8 iulie 1981.
* Asist; Asist.; Șef lucrări dr., Catedra Fizică

cuptoraș electric. Dispozitivul de încălzire a fost construit astfel încît să permită observarea microstructurii probelor simultan cu înregistrarea semnalului electric. Totodată, dispozitivul de încălzire a jucat și rol de cușcă Faraday.

Temperatura a fost înregistrată cu un termocuplu Cu-Const. ecranat față de probă și cuplat la intrarea X a unui înregistrator XY. Semnalul

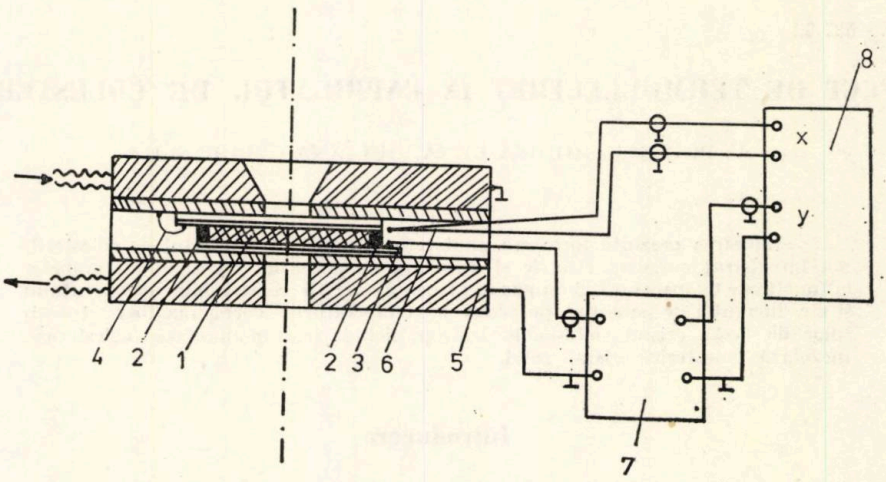


Fig. 1 — Montaj experimental

1. celula cu cristal lichid.
2. distanțor Mylar,
3. contact electric ecranat,
4. contact electric legat la pămînt,
5. cuptor termostatat,
6. termocuplu de Cu-Const.-ecranat,
7. D. C. Microvolt-ammeter — Tip T. R. 1452,
8. Inregistrator X — Y (tip ENDIM—620.02).

cules de pe probă și amplificat a fost cuplat la intrarea Y a înregistratorului XY.

În fig. 2 s-a reprezentat curentul prin probă în funcție de temperatură pentru un ciclu încălzire-răcire a caprilatului de colesteril cu puritatea 94%.

La încălzire, se observă că la temperatura de 115°C, curentul prin probă variază brusc cu 38 pA, observațiile microstructurale indicînd topirea substanței. La răcire, variația bruscă a curentului (cu 186 pA) se produce la t = 70°C, cînd substanța trece din lichid izotrop în fază colesterică, fază observată simultan și la microscop. La t = 68°C apare din nou o variație bruscă a semnalului prin probă, corespunzînd trecerii substanței din fază de cristal lichid în fază de solid cristalin.

Trebuie menționat că temperaturile la care se observă variațiile de semnal și deci tranzițiile de fază sînt în concordanță cu datele din cataloagele recente de cristale lichide.

În fig. 3 s-a reprezentat diferența de potențial dintre electrozii unei probe de caprilat de colesteril cu puritatea 98%, în funcție de temperatură,

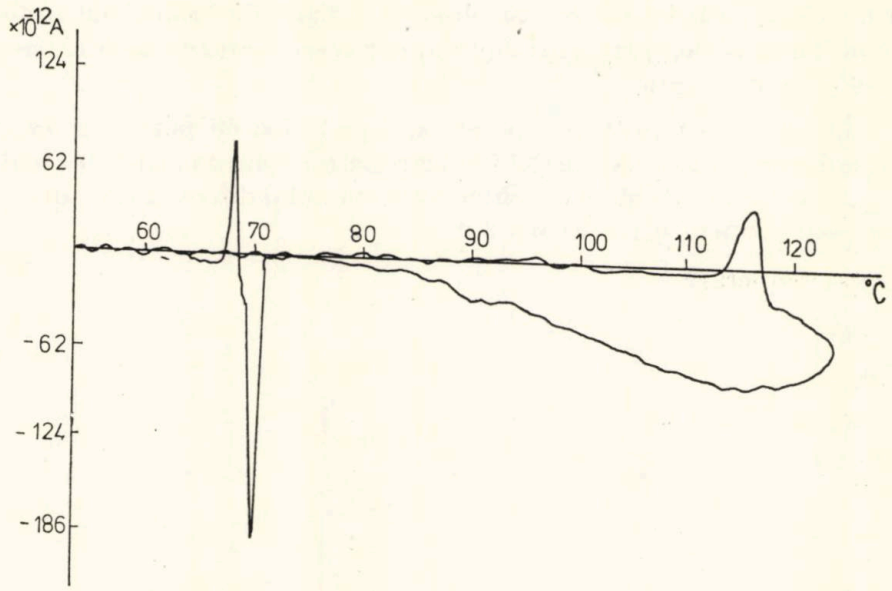


Fig. 2 — Intensitatea curentului prin probă în funcție de temperatură pentru caprilatul de colesteril cu puritatea 98 %.

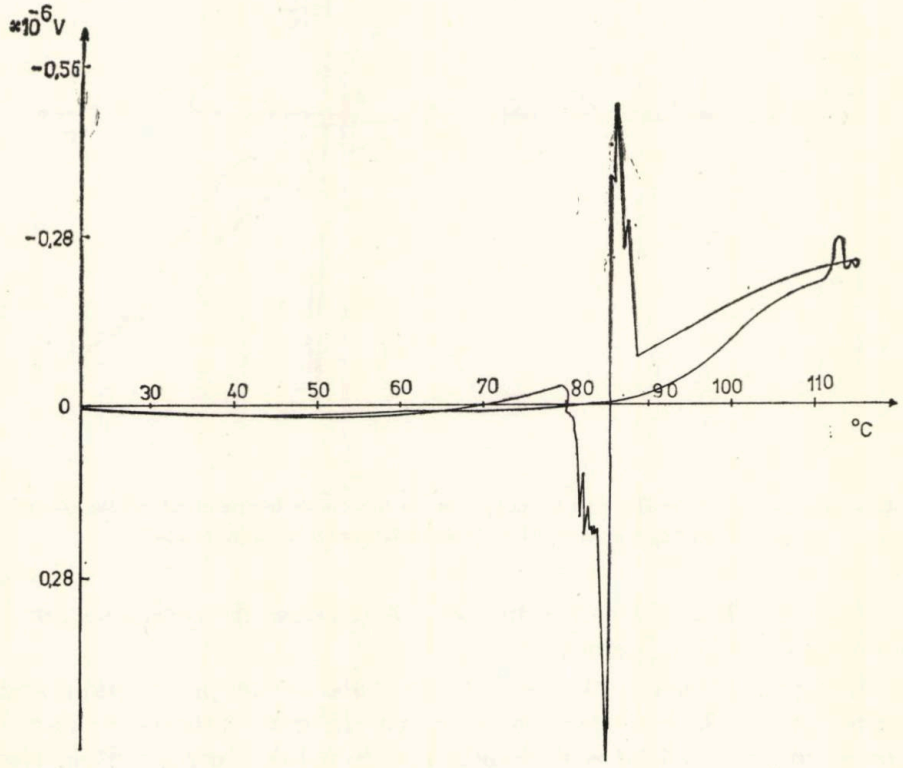


Fig. 3. — Diferența de potențial de-a lungul probei în funcție de temperaturi pentru caprilatul de colesteril cu puritatea 94 %.

într-un ciclu încălzire-răcire. Se observă variații de semnal de ordinul milivolților la aceleași tranziții de fază, dar aceste tranziții apar la temperaturi ușor deplasate.

În fig. 4 s-a reprezentat potențialul pe proba cu puritatea 98% în funcție de temperatură, semnalul fiind înregistrat pentru polaritatea schimbată a electrozilor. Se observă schimbarea semnului diferenței de potențial la aceleași temperaturi ca în fig. 3.

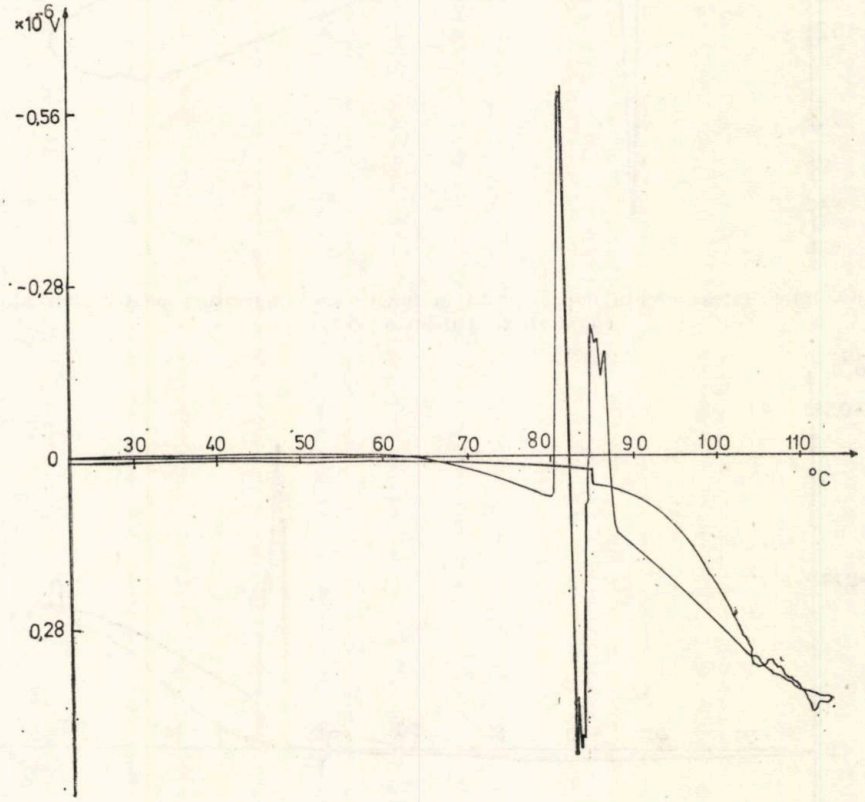


Fig. 4. — Diferența de potențial de-a lungul probei în funcție de temperatură pentru caprilatul de colesteril cu puritatea 94 % (polaritatea electrozilor inversată).

În situațiile reprezentate în fig. 2, 3,4, viteza de variație a temperaturii a fost de 3 grade/minut.

În fig. 5. se reprezintă curentul prin probă în funcție de temperatură la un regim lent de variație a temperaturii (0,5 grade/minut). Se observă că nu au apărut variații remarcabile ale semnalului prin probă la tranzițiile de fază.

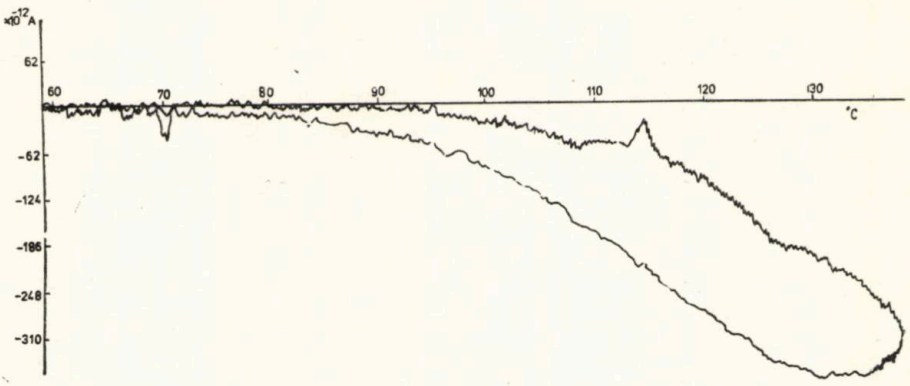


Fig. 5. — Intensitatea curentului prin probă în funcție de temperatură la un regim lent de variație a temperaturii.

Concluzii

În caprilatul de colesteril, la tranzițiile de fază solid-lichid izotrop, lichid izotrop-cristal lichid, cristal lichid-solid, apar variații bruște ale diferenței de potențial și ale curentului electric prin probă, lucru care ne îndreptățește să afirmăm formarea unui termoelectret în această substanță. În același timp, apariția semnalului electric prin probă pune în evidență foarte clar temperaturile la care se produc tranzițiile de fază și intervalele de mezofază, astfel că experimentul de față poate fi folosit la determinarea temperaturilor de tranziție de fază la substanțe necunoscute, acestea corelîndu-se cu rezultatele altor metode specifice pentru determinarea temperaturilor corespunzătoare tranzițiilor de fază.

Diferența între formarea termoelectretului în cristal lichid în cazul unui regim rapid și a unui regim lent de variație a temperaturii s-ar putea explica prin faptul că în regim lent de variație a temperaturii, sarcinile care se separă la tranziția de fază au timp să se recombine, lucru care duce la micșorarea semnalului electric prin probă.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. Costa Ribeiro*, paper presented to the Brasilian Academy of Science and published in April 1943.
2. *J. Costa Ribeiro*, La Revue Scientifique 86, 299, 1948.
3. International symposium on electrets and dielectries Edited by Academia Brasileira de Ciencias Rio de Janeiro — 1977, p. 413—445.
4. *A. P. Kapustin*, Kristalographia, 18, 647 1973.
5. *I. Cuculescu, V. Popescu, R. Bena, A. Enache, O. Savin*, Rev. Roum. de Phys., 26, 10, 1981.

Effect of Thermoelectret in Cholesteryl Caprylate

The paper shows the formation of thermoelectret in cholesteryl caprylate. The electric current and the voltage difference across the samples are recorded as function of temperature. Noticeable variations of the electric current and the voltage differences was recorded at temperatures corresponding to phase transitions : solid crystal-isotropic liquid, isotropic liquid-cholesteric mesophase, cholesteric mesophase-solid crystal.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 541.123.2: 534.64

ASOCIERI MOLECULARE ALE UNOR SISTEME BINARE DE ACIZI DIN VITEZA ULTRASUNETELOR

RODICA VÎLCU, ELENA LUCINESCU, MAGDALENA DRĂGUȚ *

Prezenta lucrare constituie prima parte a unui studiu sistematic asupra asocierilor moleculare ale acizilor monocarboxilici în sisteme binare apoase și neapoase la 25°C.

S-au măsurat viteza de propagare a ultrasunetelor și densitatea în sisteme apoase ale acizilor : formic, acetic și propionic, pe întreg domeniul de concentrații.

S-au calculat volume de exces, compresibilități adiabatice, compresibilități adiabatice de exces și viteza molară a sunetului.

Comportarea acestor mărimi în raport cu compoziția s-a discutat în lumina asocierilor moleculare existente în sistemele cercetate.

Valorile vitezelor de propagare ale ultrasunetelor în lichide simple și în amestecuri constituie o sursă de date care poate conduce la mărimi fizico-chimice de mare interes pentru caracterizarea stării lichide.

În cazul amestecurilor, experimentele de ultraacustică pot da informații asupra modificărilor forțelor intermoleculare și schimbărilor structurale apărute la trecerea de la lichide simple la amestecuri, constituite din componenți în diferite proporții [1—8].

La scară macroscopică asemenea modificări sînt manifestate în abaterile unor mărimi fizico-chimice de la regulile aditivității și de la variația lineară [9—13] cu compoziția.

Procedeele bazate pe determinarea vitezelor de propagare a undelor ultrasonore prin diferite medii sînt indicate, datorită particularităților lor, pentru studiul fenomenelor de constituire a unor compuși prin asocieri moleculare, precum și pentru efectul de desfacere a acestora.

Un asemenea proces de asociere, deosebit de interesant, manifestă acizii carboxilici în stare pură sau în sisteme binare.

Fenomenul este cunoscut de mult timp și studiat prin diverse procedee, însă literatura oferă puține studii sistematice [5].

Ca urmare, s-au luat în considerare sistemele binare care conțin o serie omoloagă de acizi alifatici monocarboxilici și un solvent comun,

Manuscris primit la data de 21 mai 1981
* Prof. dr. doc.; Șef lucrări, Catedra Chimie fizică; Chimist

în care acizii se pot depolimeriza sau pot forma legături noi de hidrogen, mai complexe.

În această lucrare, se prezintă rezultatele obținute pentru sistemele apoase ale acizilor, formic, acetic și propionic, studiul urmînd să fie continuat și pentru cîțiva solvenți neapoși.

Efectele urmărite s-au determinat din valori măsurate ale vitezei ultrasunetelor c, densităților amestecurilor la diferite compoziții ρ, din care s-au dedus : compresibilitate adiabatică, β, și compresibilitate adiabatică de exces, β^E, volume de exces, V^E, viteza molară a sunetului, R.

S-au utilizat relațiile corespunzătoare :

$$\beta = \frac{1}{\rho \cdot c^2} \tag{1}$$

Abaterile de la comportarea ideală a soluției s-au exprimat prin mărimile de exces β^E și V^E care dau informații asupra efectelor globale ale forțelor de interacțiune.

Dacă Z este o mărime oarecare,

$$Z^E = Z_{\text{soluție}} - Z_{\text{ideal}}, \tag{2}$$

În cazul compresibilității adiabatice,

$$\beta^E = \beta - \left(\frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \beta_1 + \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \beta_2 \right) \tag{3}$$

unde : β este compresibilitatea adiabatică a sistemului. x_1, x_2, V_1, V_2 și β_1, β_2 sînt fracțiile molare, volumele molare și compresibilitățile acidului și apei, respectiv.

În cazul volumului :

$$V^E = \frac{\bar{M}}{\rho} - (x_1 V_1 + x_2 V_2) \tag{4}$$

$\bar{M}$ — reprezintă greutatea moleculară medie a soluției :

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 \tag{5}$$

Volumele de exces s-au exprimat în funcție de compoziție, prin ecuații de tip Redlich-Kister

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{n=0}^{n=3} A_n (x_1 - x_2)^n \tag{6}$$

Cei patru coeficienți din ec. (6), A_0, A_1, A_2 și A_3 au fost calculați prin metoda celor mai mici pătrate, iar valorile lor sînt înscrise în tabelul 1

Tabelul 1

Coeficienții din ec. 6

Sistem	A_0	A_1	A_2	A_3
acid formic + apă	−1,328	0,630	0,134	−1,116
acid acetic + apă	−4,532	0,044	−1,301	−0,312
acid propionic + apă	−4,483	−0,024	−1,660	−1,536

Viteza molară a sunetului R (constanta Rao) pentru o soluție binară este:

$$R = \frac{\bar{M}}{\rho} c^{1/3} \tag{7}$$

Valoarea aditivă a constantei, R_{ad}, va fi:

$$R_{ad} = x_1 R_1 + x_2 R_2 \tag{8}$$

Metoda experimentală

Viteza de propagare a ultrasunetelor în mediile lichide studiate, s-a măsurat cu ajutorul unui interferometru cu cristal dublu de cuarț, descris într-o lucrare anterioară [14]. Celula de lucru a fost adaptată condițiilor impuse de caracterul coroziv al substanțelor, folosindu-se o celulă din sticlă cu bază perfect plană.

Întregul aparat a fost imersat în termostat pentru menținerea unei temperaturi constante de 25°C.

Aparatul a fost testat cu lichidele pure cu care s-a lucrat și pentru care s-au găsit valori ale vitezelor ultrasunetelor concordante cu literatura. Pentru soluții am avut ca date de control determinările lui Corsaro și Atkinson [15], comparate cu ale noastre, în fig. 2.

Densitățile soluțiilor termostatate la 25°C s-au determinat picnometric, luînd valoarea medie a 8—10 cîntăriri.

Corectitudinea datelor am verificat-o prin compararea cu cele tabelate, [16] prezentate în fig. 1. Pentru sistemul acid formic + apă, diferențele apar datorită temperaturilor diferite, dar cele două curbe au exact aceeași variație: datele noastre apar, corect, mai mici, fiind determinate la 25°C.

Toate substanțele utilizate au fost de puritate analitică, verificată prin titrare și prin valorile constantelor fizice, regăsite în literatură.

Pentru apa bidistilată puritatea s-a determinat conductometric.

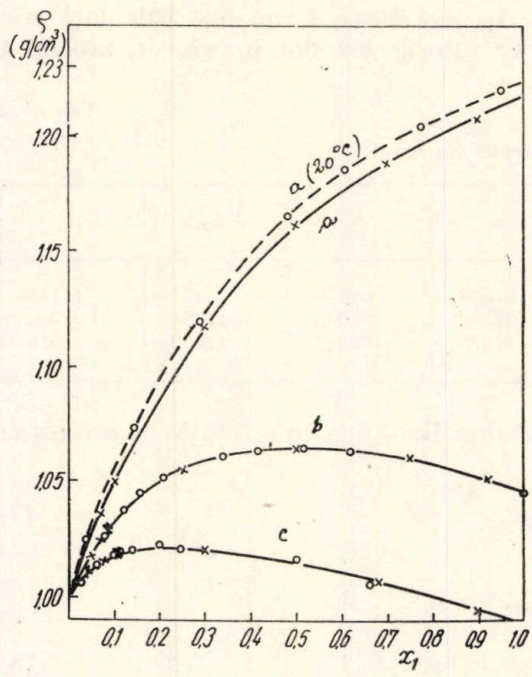


Fig. 1 Densități în sisteme acid carboxilic + apă; + date experimentale; ○ date din literatură [16]
a) acid formic + apă (25°C, — × — × —); (20°C, — — O — — O — —)
b) acid acetic + apă (25°C);
c) acid propionic + apă (25°C)

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor de viteză a ultrasunetelor precum și mărimile calculate sînt înscrise în tabelele 2, 3 și 4.

Tabelul 2

Sistem acid formic + apă

x_1	$\rho^{25°}$ ($g \cdot cm^{-3}$)	C ($m \cdot sec^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$\beta^E \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$V^E_{exp.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V^E_{calc.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
0,0000	0,99707	1482,0	45,66	0	0	0
0,0708	1,0360	1517,50	41,91	−4,16	−0,1611	−0,1629
0,1012	1,05021	1517,60	41,34	−4,89	−0,2094	−0,2034
0,3011	1,11796	1467,71	41,52	−5,57	−0,3459	−0,3421
0,5069	1,16143	1395,90	44,18	−3,54	−0,3266	−0,3298
0,7012	1,18830	1346,79	46,39	−1,77	−0,2073	−0,2054
0,9007	1,20743	1316,0	47,77	−0,76	−0,0142	−0,0145
1,000	1,2180	1299,0	48,68	0	0	0

Tabelul 3

Sistemul acid acetic + apă

x_1	$\rho^{25°}$ ($g \cdot cm^{-3}$)	C ($m \cdot sec^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$V^E_{exp.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V^E_{calc.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
0,0000	0,99707	1482	45,66	0	0	0
0,0500	1,01684	1529,70	42,05	— 7,96	—0,2566	—0,2545
0,0754	1,02485	1536,10	41,37	—10,54	—0,3714	—0,3707
0,1001	1,03155	1528,50	41,49	—12,10	—0,4735	—0,4720
0,2491	1,05535	1469,03	43,93	—17,30	—0,9027	—0,9057
0,4994	1,06491	1348,0	51,70	—17,02	—1,1361	—1,1331
0,7495	1,05984	1246,8	60,75	—12,35	—0,9121	—0,9149
0,9227	1,05056	1163,2	70,41	—4,79	—0,4024	—0,3998
1,000	1,0440	1123,0	75,98	0	0	0

Tabelul 4

Sistemul acid propionic + apă

x_1	$\rho^{25°}$ ($g \cdot cm^{-3}$)	C ($m \cdot sec^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$\beta \cdot 10^{12}$ ($cm^2 \cdot dyn^{-1}$)	$V^E_{exp.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$V^E_{calc.}$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
0,0000	0,99707	1482,0	45,66	0	0	0
0,0497	1,01115	1543,6	41,52	— 9,60	—0,3249	—0,327
0,0739	1,01505	1539,3	41,57	—11,71	—0,4447	—0,4528
0,1022	1,01810	1531,0	41,90	—13,59	—0,5629	—0,5768
0,3097	1,02093	1396,2	50,25	—15,34	—1,0450	—1,0277
0,5156	1,01398	1302,8	58,10	—12,53	—1,1442	—1,1200
0,6809	1,0061	1236,8	64,98	—8,19	—0,9805	—1,0071
0,9013	0,9945	1174,0	72,96	— 2,53	—0,4507	—0,4246
1,0000	0,9878	1152,0	76,23	0	0	0

Metoda utilizată neavînd avantajul celei spectrale de a decela fiecare specie moleculară din sistem, dă numai valori globale ale tuturor interacţiunilor, pe baza cărora încercăm să sugerăm unele puncte de vedere.

În ceea ce priveşte raportul între mărimile determinate, s-a constatat atît teoretic cît şi experimental, că modificările compresibilităţii amestecurilor şi viteza ultrasunetelor sînt esenţial legate de modificările volumului de amestecare [11].

O creştere de volum rezultată la amestecare are loc datorită unor forţe de coeziune mai slabe decît în componenţii, puri şi deci distanţe intermoleculare crescute.

Acest fapt are drept consecinţă o micşorare a vitezei de propagare a ultrasunetului şi o creştere a compresibilităţii.

Sistemele care se formează cu o contracţie de volum au o structură mai compactă, datorită unor forţe de coeziune mai puternice. În aceste

condiții este mai greu să se deplaseze moleculele din poziția lor de echilibru, deci prezintă o compresibilitate mai mică și o viteză a ultrasunetului mai mare, decît valorile ideale.

Tăria forțelor de coeziune intermoleculară și compresibilitatea lichidelor se găsesc deci în raporturi inverse, pe cînd compresibilitatea de exces și volumul de exces se modifică în același sens.

La o contracție de volum ($V^E < 0$) va corespunde o diminuare a compresibilității ($\beta^E < 0$), iar la o dilatare, o creștere ($v^E > 0$; $\beta^E > 0$), față de variația lineară prezentată de amestecurile ideale.

În lumina acestor idei și pe baza structurilor complexe ale sistemelor apoase ale acizilor monocarboxilici, redate într-o lucrare anterioară /17/, au fost interpretate rezultatele experimentale obținute.

Din datele tabelate și mai evident din reprezentarea acestor mărimi funcție de concentrația de acid, x_1, se remarcă comportarea anormală a acestor sisteme, formate din doi componenți puternic asociați prin legături de hidrogen.

Cînd apa este în amestec cu un acid monocarboxilic pot apare mai multe specii moleculare /17/ : apă-apă, acid-acid și acid-apă în diferite raporturi.

Din reprezentările date, se observă că :

Viteza de propagare a ultrasunetului în toate sistemele prezintă abateri pozitive de la valorile aditive, fig. 2.

Compresibilitățile adiabatice scad față de comportarea ideală, iar compresibilitățile adiabatice de exces sînt negative.

Volumele de exces au valori negative pe întreg domeniul de compoziție, fig. 3.

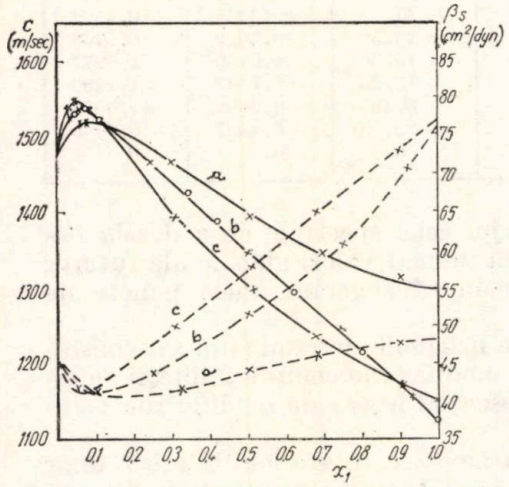


Fig. 2 Viteza de propagare a ultrasunetelor (— × — × —); compresibilități adiabatice (— — × — — × — — —) la 25°C
a) acid formic + apă ;
b) acid acetic + apă (— o — [15])
c) acid propinic + apă

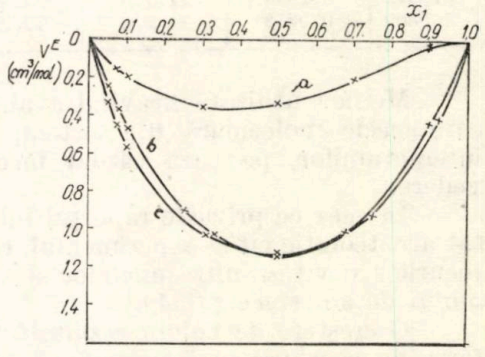


Fig. 3 Volume de exces la 25°C.
× date experimentale ; V^E calculat ec. 6.
a) acid formic + apă ;
b) acid acetic + apă ;
c) acid propionic + apă.

Aceste caracteristici de comportare, în lumina corelațiilor discutate mai sus, indică o creștere evidentă a forțelor de legătură din sistem, față de componenții puri.

Curbele viteză-compoziție și compresibilitate-compoziție arată că deși acizii sînt mai compresibili decît apa, mici cantități de acid în apă provoacă o descreștere în compresibilitate, ca și cum s-ar fi format o structură rezistentă la compresiune.

Pentru cele trei sisteme se remarcă o creștere rapidă a vitezei ultrasunetului și o scădere bruscă a compresibilității pentru domeniul soluțiilor diluate.

Apa, solvent puternic polar, poate desface dimerii acidului pînă la monomer, care în aceste amestecuri predominant apoase se pot hidrata.

Pentru acizii RCO_2H, se admit echilibrele :

$$\text{dimer ciclic} \rightleftarrows \text{dimer deschis} \rightleftarrows \text{monomer}$$

Primul echilibru este deplasat spre dreapta odată cu scăderea concentrației, iar stabilitatea dimerului crește cu mărimea radicalului, datorită unui tip unic de legătură în soluții apoase și anume, legătură hidrofobă /18/. Rezultă că dimerul deschis al acidului propionic trebuie să fie mai stabilizat decît al acidului acetic și hidratarea monomerului să aibă loc la diluții mai mari.

Pentru acidul formic, la care nu apare un asemenea efect, hidratarea monomerului este indicată pentru soluții de concentrații moderate (2 molar) /19/.

Toți cei trei acizi formează deci heteroasociate cu apa prin legături de hidrogen, în ordinea : acid propionic, acetic, formic. Aceasta poate fi o explicație a faptului că minimul în compresibilitate este mai larg la acidul formic, deplasat spre concentrații mai mari de acid, iar pentru acidul propionic spre cele mai mici concentrații.

Pentru toate cele trei sisteme se remarcă o creștere rapidă a vitezei ultrasunetului și o scădere bruscă a compresibilității pentru domeniul soluțiilor diluate.

Apa poate desface dimerii sau mai puțin probabil polimerii acîdului pînă la monomer în aceste amestecuri predominant apoase, dar există, de asemenea, și posibilitatea asocierii monomerilor cu moleculele de apă. Formarea acestor complecși micști, confirmată de experiență [17] poate explica bine comportarea observată. Pentru acidul acetic, apare cu certitudine monohidratul și dihidratul monomerului, cu energia de legătură (6,5 Kcal/mol monohidrat) mai mare decît în asociatele apă-apă sau acid-acid, rezultînd o creștere a forțelor intermoleculare. Faptul se confirmă și în valorile exoterme ale entalpiei de exces pentru domeniul soluțiilor diluate /20/.

Aceste valori de maxim în viteza de propagare a ultrasunetului, sau minim în valorile compresibilității, apar ușor deplasate de la acid propionic la acid formic, spre concentrații mai mari în acid.

Cu creșterea concentrației în acid, viteza de propagare a ultrasunetului și compresibilitatea sistemelor se apropie tot mai mult de comportarea lineară, ca rezultat al scăderii procesului de asociere mixtă. Abaterea rămîne remarcabilă pentru sistemul acid acetic-apă.

Se știe din experiențe spectrale, acustice, că dimerul ciclic predomină numai în soluții concentrate, pe cînd la concentrații moderate predomină cel linear, care stabilește interacțiuni mai puternice, formînd un dimer dihidratat. Astfel s-a explicat vîscozitatea și densitatea maximă a soluțiilor echimoleculare ale acidului acetic. Același echilibru între dimerii ciclici și lineari există și în acidul propionic, dar formarea dihidratatului ar putea avea loc în măsură mai redusă din cauza radicalului mai mare. Pentru acest sistem, după cum se vede în fig. 1, densitatea nu are maxim pentru fracția molară 0,5.

Toate sistemele apoase ale primilor trei acizi monocarboxilici se formează cu contracție de volum, după cum arată reprezentările volum de exces-compoziție.

Această variație se găsește într-o corelație corectă cu cea a compresibilităților de exces.

Minimul fixat la fracție molară 0,5 pentru acid acetic-apă și o valoare de $-1{,}13$ cm^3/mol, concordă perfect cu datele găsite de Campbell /21/.

Din mărimile determinate în această lucrare și reprezentarea lor, se remarcă comportarea deosebită a primului acid din serie. Aceasta confirmă faptul că acidul formic prezintă un proces de asociere diferit decît omologii săi.

Lutskii și Solonko /22/ din măsurători acustice au stabilit o asociere în lanț pentru acidul formic, iar pentru ceilalți acizi din serie, asociere în ciclu și în lanț.

Numeroase lucrări de absorbție a ultrasunetelor au confirmat echilibrul între aceste două forme de molecule asociate.

Variația volumului de exces indică o mare asemănare de comportare a acizilor acetic și propionic.

Din date ale vitezelor de propagare a ultrasunetelor în lichide organice, Rao /23/ a sugerat o relație empirică, expresia (7) pentru amestecuri binare.

Constanta R este independentă de temperatură și are un caracter aditiv.

Nomoto /4/ a verificat relația pe un număr foarte mare de compuși și a constatat o ușoară abatere de la aditivitate în cazul unor sisteme cu comportare anormală, ca cele asociate.

Și datele noastre indică o asemenea abatere, dar foarte mică (tabel 5, 6) în comparație cu celelalte mărimi măsurate sau calculate, în care abaterile sînt semnificative.

Valorile constantei R *Tabelul 5*

Sistemul acid formic + apă			Sistemul acid acetic + apă		
x_1	R(ec. 7)	Rad(ec. 8)	x_1	R(ec. 7)	Rad(ec. 8)
0,0000	205,82	205,82	0,0000	205,82	205,82
0,0708	221,61	220,44	0,0500	226,65	225,42
0,1012	227,80	226,71	0,0754	238,34	235,37
0,3011	268,65	268,00	0,1001	248,00	245,06
0,5069	309,82	310,50	0,2491	306,72	303,47
0,7012	349,88	350,63	0,4994	404,56	401,50
0,9007	392,42	391,83	0,7495	502,85	499,64
1,0000	412,34	412,34	0,9227	568,60	567,54
			1,0000	597,85	597,85

Din tabelul 7, se găsește că diferența între valorile lui R, pentru membrii succesivi ai seriei omoloage este o constantă. Valoarea medie de 186, corespunde grupei CH_2 și este identică cu cea găsită de Lal pentru aceeași grupare, CH_2, din seria alcoolilor normali.

Tabelul 6

Valorile constantei R

x_1	R(ec. 7)	R ad(ec. 8)
0,0000	205,82	205,82
0,0497	237,50	234,66
0,0739	251,84	248,70
0,1022	268,85	265,13
0,3097	387,11	385,55
0,5156	505,28	505,04
0,6809	599,37	600,98
0,9013	727,02	728,88
1,0000	786,17	786,17

Tabelul 7

Valorile constantei R pentru acizii puri

acid	R	ΔR
acid formic	412,34	
acid acetic	597,85	185,51
acid propionic	786,17	188,32
acid *n* butiric	969,46	183,29
		$\Delta R = 186$

BIBLIOGRAFIE

1. *A. W. Smith, L. W. Ewing*, J. Chem. Phys. 7, 632 (1939)
2. *Danielle Sette*, Ricerca Sci. 19, 1338 (1949); 20, 102 (1950); 25, 125 (1955)
3. *Ram Parshard*, Indian J. Phys. 15, 323 (1941); 16, 1 (1942); 16, 307 (1942); 19, 47 (1945) J. Chem. Phys. 15, 418 (1947)
4. *O. Nomoto*, J. Phys. Soc. Japan 8, 553 (1953); 13, 1524 (1958)
5. *M. G. Seshagiri Rao, B. Ramachandra Rao*, Indian J. Pure Appl. Phys. 3, 207, (1965)
6. *Bertil Jacobson*, Acta Chem. Scand. 6, 1485 (1951) J. Chem. Phys. 20, 927 (1952)
7. *M. V. Kaulgud*, Acustica 10, 316 (1960)
8. *C. G. Balachandran*, J. Indian Inst. Sci. 36A, 10 (1954)
9. *M. V. Prabhakara Rao, P. R. Naidu*, J. Chem. Th. 6, 1195 (1974); 8, 73 (1976)
10. *I. Prigogine, V. Mathot*, J. Chem. Phys. 20, 49 (1952)
11. *J. P. Poupko*, Bull. classe sci. Acad. roy. belg. 41, 991 (1955)
12. *R. Vilcu, A. Simion*, Rev. Roumaine de Chimie 20, 1359 (1975); 21, 177 (1976)
13. *K. Venkateswarlu, P. Bhamambal*, Bull. Soc. Royale, Sciences Liége 35 (5—6) 327 (1966)
14. *R. Vilcu, A. Simion*, Rev. Roumaine Chim. 19, 977 (1974)
15. *R. D. Corsaro, G. Atkinson*, J. Chem. Phys. 55, 1971 (1971)
16. International Critical tables of Numerical Data Physics Chemistry and Technology, vol. III; Mc. Graw-Hill, Book, Company, New York (1929)
17. *R. Vilcu, E. Lucinescu*, Rev. Roumaine Chim. 19, 791 (1974)
18. *Saul Patai*, The chemistry of carboxylic acids and esters, Cap. VI
19. *B. Michels. R. Zana*, J. Chem. Phys. 66, 240 (1969)
20. *R. Vilcu, E. Lucinescu*, Bul. Inst. Politehnic Iași Seria nouă, secția II, vol. XVI, Fasc. 1—2, p. 29 (1970)
21. *A. N. Campbell, J. M. T. Gieskes, Canad*, J. Chem. 43, 1004 (1965)
22. *A. E. Lutskii, V. N. Solonko*, Zh. Fiz. Khim. 39, 783 (1965)
23. *M. R. Rao*, Ind. J. Phys. 14, 109 (1940); J. Chem. Phys. 9, 682 (1941)

Molecular Association in Binary Systems of Acids, by Ultrasound Velocity

This paper is the first part of some systematic studies on molecular association of the carboxylic acids in aqueouse and nonaqueouse binary mixtures at 25°C.

The variation of ultrasonic velocity (c) and density (ρ) with the acid concentration (x) has been measured in binary mixtures of formic, acetic and propionic acids with water.

Excess volumes (V^E), adiabatic compressibility (β), excess adiabatic compressibility (β^E) and molar sound velocity (R) were calculated.

These data show a variation with the composition which is significantly different from that expected for ideal liquid mixtures.

This behaviour is interpreted in terms of the molecular association of carboxylic acids.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

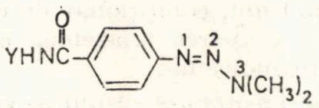
C.Z.: 547.21.024+547.52.07

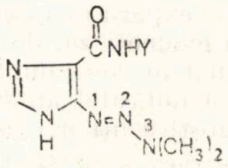
NOI TRIAZENE ALCHIL-AROMATICE. SINTEZA ȘI UNELE PROPRIETĂȚI SPECTRALE

FELICIA CORNEA, D. IONESCU*

S-a realizat sinteza unor noi 3,3-dimetiltriazene aromatice, în care restul cu caracter aromatic a fost un radical fenil (I) sau imidazolil (II) substituit. Condițiile de sinteză utilizate pentru cele două tipuri de triazene au fost diferite, iar noii compuși sintetizați au fost caracterizați în special pe baza metodelor spectrale. Rezultatele obținute au condus la unele concluzii privind efectul exercitat de radicalul aromatic asupra distribuției electronice în gruparea triazenică, evidențiind totodată caracterul parțial de legătură dublă dintre atomii N_2 și N_3, care este diferit la triazenele de tipul I comparativ cu cele de tipul II.

În urma corelării unor date din literatură [1—3] referitoare la activitatea anticanceroasă a unor compuși și în special a 5-(3,3-dimetil-1-triazenil)-IH-imidazol-4-carboxamidei (DTIC)[4—7], s-a urmărit sinteza unor noi triazene care să conțină în moleculă un radical fenil sau imidazolil substituit, pornind de la ideea că natura substituenților și deci funcționalitatea lor sub aspect biologic prezintă o importanță deosebită.





Noile 3,3-dimetil triazene substituate au fost de tipul:

I

în care y = $-CH_2CO_2C_2H_5$;
$-CHCH(CH_3)_2CO_2C_2H_5$(DL);
$-CH(CH_2CO_2C_2H_5)CO_2C_2H_5$(DL);

II

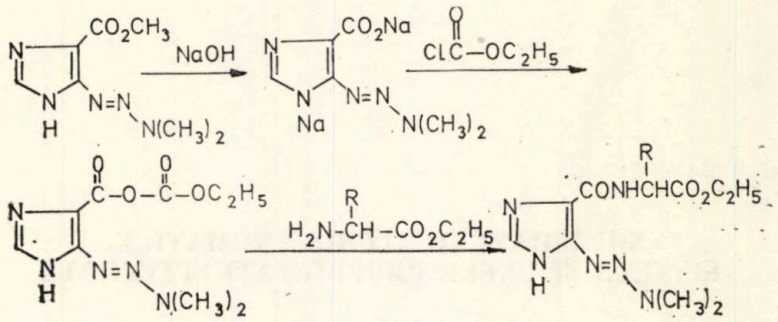
$-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$(DL);
$-CH(CH_2C_6H_5)CO_2C_2H_5$(L);
$-CH(CH_2CH_2CO_2C_2H_5)CO_2C_2H_5$(DL).

Rezultate și discuții

Triazenele de tipul I au fost sintetizate pornind de la nitroderivații corespunzători [8, 9].

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.
* Prof. dr. Institutul național de chimie; Dr. chim. Institutul oncologic București.

Triazenele imidazolice au fost sintetizate conform schemei:



În tabelul 1 sînt prezentate unele date referitoare la noile tipuri de triazene sintetizate.

Pentru toate triazenele sintetizate au fost înregistrate spectrele IR, BV și RMN, care au fost utilizate pentru caracterizarea noilor compuși obținuți; totodată s-au făcut și unele corelații între structura acestora și proprietățile spectrale.

Analiza spectrelor IR a dat posibilitatea atribuirii frecvenței situate în domeniul 1070—1130 cm^{-1} grupării 3,3-dimetiltriazenice (tabelul 1) care a fost propusă pentru identificarea și caracterizarea acestor compuși [10]. De asemenea, spectrele IR au furnizat informații interesante privind existența unor legături de hidrogen inter- sau intramoleculare, care aduc argumente suplimentare pentru structura compușilor.

Spectrele electronice, înregistrate pentru cele două tipuri de triazene, au evidențiat deosebiri nete — număr de maxime trei, și respectiv două — fapt care se explică în special prin natura diferită a restului cu caracter aromatic. Se evidențiază, de asemenea, faptul că valoarea maximului de absorbție situat în domeniul 277—330 nm, condiționat de existența conjugării dintre radicalul aromatic cu gruparea triazenică este influențat de natura substituenților existenți în moleculă.

De asemenea, s-au făcut aprecieri asupra efectului pe care îl exercită natura substituenților grefați pe nucleul aromatic asupra valorilor λ_{max}.

Spectrele RMN au furnizat o serie de informații, iar în continuare ne vom referi numai la unele aspecte. Pe baza datelor obținute pentru valorile deplasărilor chimice, atribuite protonilor grupărilor metil, legate de restul triazenic, s-au putut trage unele concluzii asupra rolului efectelor electronic și steric, care dezavantajează rotația în jurul legăturii N_2, N_3. Evidențiem aceasta pentru unele triazene imidaziolice în care conjugarea între radicalul imidazolic și gruparea triazenică este mai accentuată comparativ cu triazenele fenilice corespunzătoare (fig. 1).

Semnalele atribuite protonilor metilici pot explica efectul naturii legăturii dintre atomii N_2 și N_3 și a radicalului din poziția 4, factori care joacă un rol important în apariția izomeriei conformaționale la compuși de acest tip. În spectru se remarcă, de asemenea, apariția a două semnale

Tabelul 1

Date experimentale privind unele noi 3,3,-dimetil triazene de tipul I și II

Nr. crt.	Y	Punct de topire (°C)a	Analiză elementară N %		Recristalizat din :	Frecvență caracteristică (cm^{-1})	Randament (%)
			Găsit	Calculat			
	Triazene de tip I						
1	$-CH_2CO_2C_2H_5$	119–120	20,15	20,14	AcOEt :eter petrol[b]	1097 i	91,3
2	$-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$	153–154	18.80	19.18	AoOEt :eter petrol[b]	1094 fi	89.0
3	$-CHCH(CH_3)_2CO_2C_2H_5$	107–108	17.69	17,50	AcOEt :eter petrol[b]	1094 fi	90.7
4	$-CH(CH_2C_4H_5)CO_2C_2H_5$	134–135	15.35	15.21	AcOEt : eter petrol[b]	1094 fi	83.3
5	$-CH(CH_2CO_2C_2H_5)CO_2C_2H_5$	62– 63	15.53	15.38	AcOE :eter petrol[b]	1088 i	85.8
	Triazene de tip II						
6	$-CH_2CO_2C_2H_5$	169–170	31.34	31.34	acetonă	1085 i	61.2
7	$-CH(CH_3)CO_2C_2H_5$	164–165	30.07	29.79	acetonă-eter petrol[b]	1083 i	59.5
8	$-CHCH(CH_3)_2CO_2C_2H_5$	184–185	26.92	27.10	AcOEt :eter petrol[b]	1080 i	58.7
9	$-CH(CH_2C_4H_5)CO_2C_2H_5$	151–152	23.31	23.46	CHC13 :eter petrol[b]	1078 i	60·1
10	$-CH(CH_2CO_2C_2H_5)CO_2C_2H_5$	125–126	23.77	23.73	acetonă : eter petrol[b]	1078 i	63.5
11	$-CH(CH_2CH_2CO_2C_2H_5)CO_2C_2H_5$	130–131	22,68	22.83	acetonă :eter petrol[b]	1078 i	62.5

a) Necorectat ; *b*) P.f. 60–90°C.

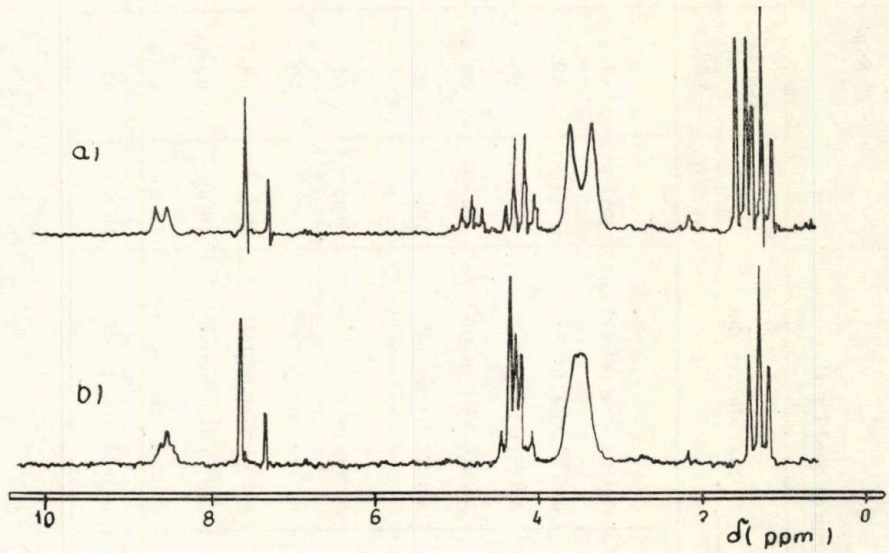


Fig. 1. Spectrul RMN al unor derivați imidazol-triazenici cu formula generală II (a, Y = — CH $(CH_3)CO_2C_2H_5$; b, Y = — $CH_2CO_2C_2H_5$).

pentru protonul de la atomul de azot din ciclul imidazolic, scindare care se corelează cu constatările făcute pentru protonii grupărilor metil triazenice.

Partea experimentală

Triazenele de tipul I au fost sintetizate pornind de la nitro-derivații corespunzători, iar celelalte etape au fost realizate conform metodei indicate [10].

Triazenele de tipul II s-au obținut de la 5—(3,3 dimetil-1-triazenil)-1H-imidazol-4-carboxilat de metil [11]; importanță deosebită prezintă etapa de hidroliză alcalină care a fost realizată prin tratarea triazenei folosită ca materie primă cu NaOH în etanol 80% în prezență de clorură de trietilbenzil amoniu la 50—60°C. Intermediar se obține un produs disodat, care, prin tratare cu cloroformiat de etil, formează un compus de tip anhidridă mixtă. Acesta, prin reacția cu esteri ai unor α-aminoacizi, dă naștere în final triazenelor imidazolice corespunzătoare.

Noii produși obținuți au fost purificați prin recristalizare (tabelul 1), iar puritatea lor a fost determinată prin cromatografie în strat subțire (fază fixă silicagel Merck F254, amestec de solvenți: cloroform-metanol (17 : 1 v/v).

Spectrele IR au fost înregistrate în soluție de cloroform cu un spectofotometru cu rețea tip Specord IR 75, (Carl Zeiss Jena — RDG).

Spectrele UV s-au efectuat în soluție de metanol, cu ajutorul unui spectrofotometru tip Specord UVVIS (Carl Zeiss Jena — RDG).

Spectrele RMN s-au efectuat cu un spectrometru Varian EM-360 L. A fost utilizat ca solvent deuterocloroform, iar ca standard intern TMS.

Concluzii

S-au preparat 11 noi 3,3-dimetiltriazene aromatice, care conțin în moleculă un rest de α-aminoester legat de un radical fenil sau imidazolil substituit. Compușii menționați au fost obținuți utilizînd două variante diferite de sinteză.

Noile triazene sintetizate au fost caracterizate pe baza spectrelor IR, UV și RMN ; s-a dovedit că în cazul triazenelor imidazolice între restul triazenic și heterociclu, există o conjugare mai accentuată decît în cazul compușilor corespunzători, care conțin în moleculă un nucleu benzenic. Tot pentru triazenele heterociclice subliniem în mod special efectul exercitat de substituentul din poziția 4 asupra restului triazenic, fapt care a fost evidențiat prin spectroscopie RMN.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. Cornea, D. D. Ionescu, I. Niculescu-Duvăz*, Oncologia, *14*, 161 (1975).
2. *Y. F. Shealy*, J. Pharm. Sci., *59*, 1533 (1970).
3. *J. A. Montgomery, T. P. Johnston, Y. F. Shealy*, „Burger's Medicinal Chemistry", partea 2-a, Ed. 4-a, John Wiley and Sons, Inc. 1979, p. 631.
4. *J. A. Montgomery*, Cancer Treat. Repts., *60*, 135 (1976).
5. *J. M. Venditti*, Cancer Treat. Repts., *60*, 141 (1976).
6. *V. H. Bono, Jr.*, Cancer Treat. Repts., *60*, 149 (1976).
7. *S. K. Carter, M. A. Friedman*, Europ. J. Cancer *8*, 85 (1972).
8. *V. Zverina, M. Matrka*, Chem. listy, *63*, 51, (1969).
9. *J. Elks, D. H. Hey*, J. Chem. Soc., *1943*, 441.
10. *F. Cornea D. Ionescu, M. Zglobiu, G Botez, V. Dobre, I. Niculescu-Duvăz*, Rev. Roumaine Chim., *25*, 701 (1980).
11. *Y. F. Shealy, C. A. Krauth, R. F. Pittillo, D. F. Hunt*, J. Pharm. Sci., *56*, 147 (1967)

New Alkyl-Aromatic Triazenes. Synthesis and Some Spectral Properties

The synthesis of some new aromatic 3,3-dimethyl-triazenes where the aromatic moiety is a substituted phenyl or imidazolyl radical was accomplished by carefully choosing the experimental conditions ; the identity of products was proved mainly by spectral methods (IR, UV and NMR). The influence of the aromatic moiety on the electronic distribution of the triazene function was studied, as well as the partially double bond character between N_2 and N_3, which is different in type I and type II triazenes.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C. Z.: 546. 821 661. 882

OBȚINEREA PIGMENTULUI DE DIOXID DE TITAN

D. NEGOIU, MARIA NEGOIU, E. CAZACU *

S-a obținut dioxid de titan, pigment, din minereuri indigene. Se prezintă procesul tehnologic și randamentele de utilizare a titanului din minereuri. Au fost determinate calitățile pigmentului obținut, prin analize chimice, fizico-chimice, grad de alb, raze X.

Procedeele industriale pentru fabricarea dioxidului de titan se pot grupa în două categorii (1, 2, 3) : metoda cu acid sulfuric și metoda cu clor.

Metoda cu acid sulfuric (4) constă în dezagregarea ilmenitului, separarea sulfatului de fier, hidroliza soluției de sulfat de titanil, spălarea și tratarea acidului metatitanic și calcinarea acestuia.

Procedeul cu clor inițiat de firma Du Pont de Nemours în anul 1958 constă în tratarea minereului cu clor gazos în prezența unui reducător la circa 800°C, obținînd tetraclorura de titan, care se transformă în dioxid. de titan fie prin hidroliză în fază de vapori, fie prin ardere directă în oxigen Dioxidul de titan obținut se tratează înaintea calcinării cu substanțe care îmbunătățesc calitatea pigmentului.

Procedeul mixt combină cele două metode de fabricație a dioxidului de titan (5).

Rezultate și discuții

În prezenta lucrare se aplică metoda de tratare a minereurilor indigene cu acid sulfuric. Soluția de sulfat de titanil, după filtrare, este tratată cu acid fosforic și granulată (6, 7). Granulele sînt spălate de impurități. În faza următoare are loc tratarea granulelor cu hidroxid de sodiu, uscarea și spălarea lor cu apă pentru îndepărtarea acidului fosforic. După uscare, dioxidul de titan obținut se calcinează la 950°C. Procedeul de obținere a dioxidului de titan se observă în figura 1.

Au fost utilizate trei sorturi de concentrate ilmenitice a căror compoziție se observă în tabelul 1. Concentratele au fost tratate cu acid sulfuric de concentrație 70—80% sub agitare continuă la temperatura de aproximativ 140—160°C timp de 3—6 ore. Concentratele au fost în prealabil

Manuscris primit la data de 28 iulie 1981
* Prof. dr. doc., Șef lucrări dr. Catedra chimie anorganică.

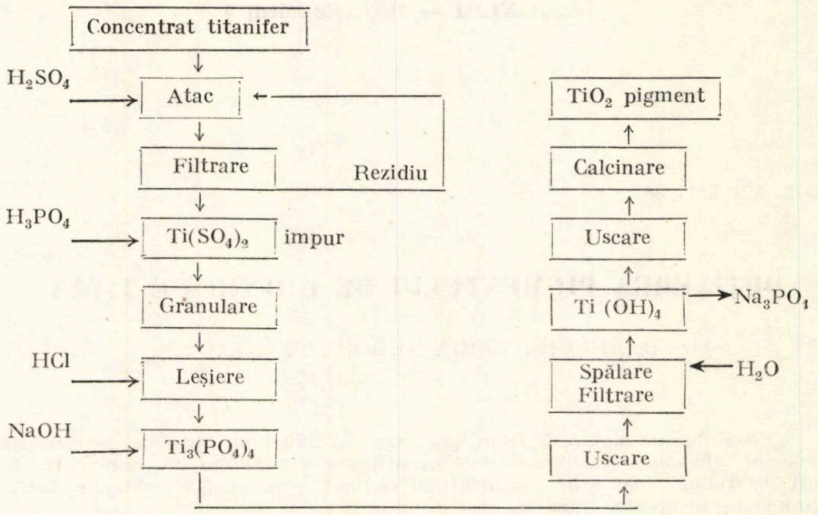


Figura 1. Schema de obţinere a dioxidului de titan

Tabelul 1.

Compoziţia concentratelor ilmenitice

Component \ Tip conc.	A	B	C
TiO_2	44,5 —46,5	52	50,6—51,5
FeO	33,02—30,90	35,2	30,53—35,0
Fe_2O_3	59,2—51,7	46,2	48
Cr_2O_3	0,19—0,4	0,067	0,35—0,08
SiO_2	1,83—2,28	1,20	2,9
Al_2O_3	—	2,62	3,06
P_2O_5	—	0,018	0,092—0,019
MnO	—	0,56	1,107
V_2O_5	0,018	0,032	0,19—0,08
CuO	0,30—0,62	—	0,28
MgO	0,74	—	0,24

umectate cu apă. Pasta formată se reia cu apă în care se trece sulfatul de titanil solubil şi alte săruri. Se filtrează reziduul neatacat. Pentru îndepărtarea impurităţilor se gelifică dioxidul de titan cu acid fosforic impur de la instalaţiile de fabricare a îngrăşămintelor cu fosfor. Raportul molar optim $TiO_2 : P_2O_5$ este de 1 : 0,1—1,5. Gelul poate fi granulat pe cale umedă sau pe cale uscată. Granularea favorizează o uşoară leşiere a sa cu acid clorhidric pentru îndepărtarea impurităţilor. În operaţiile de mai sus pH-ul nu poate depăşi valoarea 0,5 pentru a împiedica hidroliza titanului tetravalent.

În vederea îndepărtării acidului fosforic, fosfatul de titan practic pur, se tratează cu hidroxid de sodiu în raport molar NaOH :P_2O_5 aproximativ 6. Amestecul păstos se usucă la circa 200°C. Uscarea are drept scop favorizarea spălării şi filtrării ulterioare. Dioxidul de titan astfel obţinut se usucă şi se calcinează la 950°C timp de 2 ore.

Condițiile de tratare a concentratelor titanifere sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Condițiile de tratare a concentratelor titanifere

Condiții \ Tip conc.	A	B	C
Raport TiO_2/H_2SO_4	3	3	3
Timp de atac (ore)	5	6	3
Temperatura °C	140—170	140—175	140—160
Raport TiO_2/P_2O_5	10 :1	10 :1	10 :1
Timp uscare gel (ore)	3	3	3
Cantitate HCl, ml	300	275	200
Raport $NaOH/P_2O_5$	6	6	6

În vederea stabilirii proprietăților dioxidului de titan astfel obținut, s-a efectuat analiza chimică, gradul de alb și diagrama de raze X. Analiza chimică și gradul de alb sînt conținute în tabelul 3.

Tabelul 3

Analiza chimică și gradul de alb

Conținut % \ Tip de minereu	A	B	C
TiO_2	99,56	98,57	98,20
FeO	0,02	0,05	0,07
CaO	0,35	0,57	0,60
K_2O	0,05	0,04	0,06
V_2O_5	—	—	—
Cr_2O_3	—	—	—
Grad de alb %	98,85	98,65	97,5

Dioxidul de titan poate exista în trei forme cristaline în funcție de temperatură: anatas, rutil, brokit. Pentru temperatura de 950°C la care s-a făcut calcinarea, datele de raze X (tabelul 4) indică forma anatas.

Tabelul 4

Date de raze X

Tip conc.	Distanță interplanară	Unghi de difracție	Intensitate relativă
A	3,51	16,25	100
	1,91	23,83	30,3
	2,38	18,86	22,5
	1,72	26,62	17,9
	1,68	27,33	16,9
	2,42	18,50	8,4
B	3,51	16,25	100
	1,91	23,83	30,3
	2,38	18,86	22,5
	1,72	26,62	17,9
	1,68	27,33	16,9
	2,42	18,50	8,4

Parte experimentală

Determinările de grad de alb au fost făcute utilizînd un leucometru Zeiss Jena. Determinările de raze X au fost efectuate cu aparatul TUR M-62 prevăzut cu difractometru HG-13, tub de cupru, iar radiația folosită a fost K_{α_1}. A fost folosită o anexă pentru fluorescență tip VRA-2 cu tub de wolfram pentru determinarea metalelor grele și un tub de crom pentru determinarea elementelor ușoare.

BIBLIOGRAFIE

1. *Moklebust*, Brevet U.S.A. 2.441.856
2. *Chinenko V. P.*, Lakokras Mater. Ikh. Primenenie
3. *Hari Narajan*, Sinha — Brevet U.S.A. 3.597.189
4. *Aramendia*, Brevet U.S.A. 3.457.037
5. *Shein Kman*, Brevet U.S.S.R. 476.301
6. *Norihiko*, Brevet francez 1.510.600 (1968)
7. *Takashi*, Brevet francez 1.570.119 (1969)

Titanium Dioxide Pigment

In this paper, titanium dioxide pigment is prepared from indigenous minerals. The technological process and extractive efficiency of titanium from minerals are presented. The qualities of pigment are determined by chemical, physicochemical analysis, white grade and X ray.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 547. 28.2
542. 978
661. 668

REACȚII DE CONDENSARE ÎN CATALIZA BAZICĂ ALE COMPLECȘILOR METAL-AROMATICI

SORIN I. ROȘCA, SINZIANA ROȘCA, RENATE PĂTRAȘCU, MARGARETA AVRAM*

Este prezentată reacția de condensare în cataliză bazică, a complecșilor tricarbonil-crom-aromatici și crom-bis-aromatici cu compuși carbonilici și esteri. Produșii obținuți se decomplexează prin oxidare obținîndu-se astfel compuși inaccesibili printr-o condensare directă a derivaților aromatici liberi.

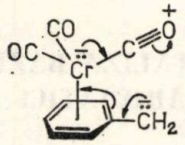
Prin complexare cu metale tranziționale nucleul aromatic dobîndește o reactivitate mult diferită de cea a compușilor necomplexați corespunzători. În particlar, pentru reacțiile care decurg cu acumulare de sarcină negativă în starea de tranziție, complecșii prezintă creșteri foarte mari de reactivitate: complexul clorbenzen-tricarbonil-crom(0) reacționează cu nucleofili variați, în reacții decurgînd probabil printr-un mecanism SN_2-Ar, cu viteze de ordinul $10^{10}-10^{12}$ ori mai mari decît clorbenzenul necomplexat [1, 2], complexul benzen-triacarbonil-crom(0) poate fi metalat ușor cu butillitiu [3] în timp ce benzenul nu dă această reacție în condiții similare [4]; complecșii crom-tricarbonilici ai benzenului [5], toluenului [6], 1,2-difeniletanului [6, 7] și 1,4-difenilbutanului [8] prezintă un schimb izotopic H-D relativ rapid în sistemul RO^-/ROD spre deosebire de compușii corespunzători necomplexați la care schimbul se produce numai în prezența unor baze mult mai tari [9].

Ușurința cu care se produce schimbul izotopic H—D în mediu bazic în cazul complecșilor indică o stabilizare importantă a intermediarului carbanionic și a stării de tranziție care conduce la formarea acestuia. Faptul că schimbul izotopic are loc în poziția benzilică cu o viteză de cca 20 ori mai mare decît în nucleu [7] pare să indice că stabilizarea are loc, în acest caz, prin delocalizarea sarcinii negative cu participarea atomului de metal și a liganzilor carbonil (intensificarea donării inverse, v. structura **1**). Efectul poate fi transmis la un centru de reacție mai îndepărtat printr-un sistem nesaturat conjugat 2, [7].

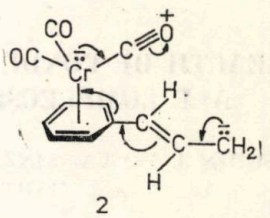
Manuscris primit la redacție la data de 1 octombrie 1981

* Conf., dr. ing., Șef lucrări ing.; Asistent. ing.; Prof. dr. doc. ing., Laboratorul Chimie Organică, Facultatea Tehnologie Chimică, București.

Aceste fapte care dovedesc capacitatea restului metal-tricarbonil de a stabiliza sisteme carbanionice (îndeosebi în poziţia benzilică) ne-a condus la ideea de a încerca efectuarea unor reacţii de condensare a complecşilor cu componente carbonilice sau esterice în cataliză bazică. Posibilitatea era sugerată şi de faptul că efectul restului metal-tricarbonil este similar cu cel al unei grupe nitro în poziţia *para* [10], iar pentru *p*-nitrotoluen sînt cunoscute o serie de reacţii de condensare cu aldehide şi nitriţi de alchil [11].



1



2

Procedura de lucru adoptată a fost, în esenţă, următoarea : un amestec format din complex metal-aromatic, componentă de condensare carbonilică sau esterică şi *terţ*-butoxid de potasiu (catalizator) în proporţii molare de 1 : 1 : 0,5, a fost termostatat la temperaturi de 20°—80°, timp de 10—48 ore, în dimetilsulfoxid ca solvent. Amestecul brut de reacţie a fost prelucrat ca atare (sub formă de complex) sau după o oxidare blîndă în urma căreia se descompune complexul şi se recuperează compusul aromatic.

De exemplu în cazul reacţiei complexului toluen-tricarbonilcrom (0) cu benzaldehidă, produsul brut de reacţie a fost separat prin cromatografie pe coloană (faza staţionară alumină, eluent eter-eter de petrol în diferite proporţii), obţinîndu-se 3 fracţiuni care au fost analizate prin spectroscopie ^{1}H-RMN :

Una din fracţiuni s-a dovedit a fi materie primă (spectru ^{1}H-RMN, punct de topire mixt fără depresiune cu o probă autentică).

A doua fracţiune a fost identificată ca fiind *trans*-stilben-tricarbonilcrom (0) pe baza spectrului ^{1}H-RMN care prezintă semnalele : $\delta = 5{,}30-5{,}70$ ppm, multiplet, 5 protoni (nucleu aromatic complexat) ; $\delta = 7{,}40-7{,}70$ ppm, multiplet, 5 protoni (nucleu aromatic necomplexat) · $\delta = 6{,}75$ ppm şi $\delta = 7{,}15$ ppm, 2 protoni, sistem AB, $J = 19$ cps (dubla legătură).

Pentru a treia fracţiune este propusă structura de benzil fenilcarbinol-tricarbonil-crom (0) pe baza semnalelor $\delta = 5{,}10-5{,}40$ ppm, multiplet, 5 protoni (nucleu aromatic complexat) ; $\delta = 7{,}10-8{,}50$ ppm, multiplet, 5 protoni (nucleu aromatic necomplexat) ; $\delta = 3{,}25$ ppm, dublet, 2 protoni, $\delta = 4{,}82$ ppm triplet 1 proton şi $\delta = 1{,}82$ ppm, singlet, 1 proton (sistemul $-CH_2-CH(OH)-$).

Pentru a stabili compoziţia produsului de reacţie a fost înregistrat şi un spectru ^{1}H—RMN al amestecului brut în care principalele componente au fost identificate prin semnalele discutate mai sus, iar compoziţia calculată pe baza intensităţii acestora.

În cazul prelucrării prin descompunerea complecşilor, după oxidare cu acid azotos, fracţiunea conţinînd compuşii organici a fost analizată prin

spectroscopie ^1H—RMN, IR și prin cromatografie. De exemplu, produsul de reacție al complexului toluen-tricarbonil-crom (0) cu formaldehidă prezintă următoarele semnale : $\delta = 2{,}23$ ppm singlet, $\delta = 7{,}05$ ppm, singlet (în raport 3 : 5 provenind din toluen nereacționat) ; $\delta = 2{,}73$ ppm, triplet, 2 protoni (grupa CH_2 din poziția 2), $\delta = 3{,}65$ ppm, triplet, 2 protoni (grupa CH_2 din poziția 1) $\delta = 3{,}05$ ppm (OH) și $\delta = 7{,}15$ ppm, singlet, 5 protoni (C_6H_5) din 2-feniletanol. Și în acest caz compoziția rezultă din intensitățile diferitelor semnale. Prezența celor două componente principale (toluen, 2-feniletanol) ca și conținutul din fiecare în amestec, au fost apoi confirmate cromatografic, prin compararea cu probe autentice. Rezultatele încercărilor efectuate sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Reacția complecșilor metal-aromatici cu compuși carbonilici și esteri în sistemul KOtBu—DMSO

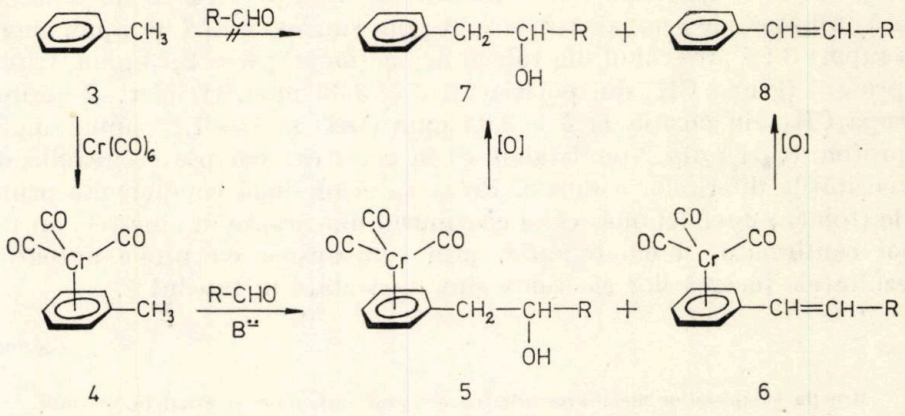
Nr. exp.	Complex	Componenta de condensare	Temp.	Produși de reacție. Structura	Rand%
1	$PhCH_3[Cr(CO)_3]$	CH_2O	20°	$PhCH_2CH_2OH$	35—40
2	$PhCH_3[Cr(CO)_3]$	PhCHO	20°	$PhCH_2CH_2(OH)Ph$	5
				$PhCH{=}CHPh$	25
3	$PhCH_3[Cr(CO)_3]$	EtOOC—COOEt	20°	$PhCH_2COCOOEt$	25
				EtOOC—OCPh	15
4	$PhH[Cr(CO)_3]$	PhCHO	20°	PhCH (OH)Ph	10—15
5	$[(PhCH_3)_2Cr]^+I^-$	CH_2O	20°	$PhCH_2CH_2OH$	30
6	$[(PhCH_3)_2Cr]^+I^-$	PhCHO	20°	$PhCH_2CH(OH)Ph$	50
				$PhCH = CHPh$	15
7	$[(PhCH_3)_2Cr]^+I^-$	PhCHO	80°	$PhCH_2CH(OH)Ph$	15
				$PhCH = CHPh$	45
8	$[(PhCH_3)_2Cr]^+I^-$	EtOOC—COOEt	20°	Material nereactionat	
9	$[(Ph(CH_3)_2Cr]^+I^-$	EtOOC—COOEt	80°	Material nereacționat	

Reacțiile de condensare au fost încercate atît cu complecși tricarbonil-metal-aromatici (exp. 1—4) cît și cu complecși bis-aromatici (exp. 5—9). Complecșii bis-aromatici au fost în stadiul de oxidație al metalului +1 (ca ioduri) întrucît experiențele de schimb izotopic au indicat o acidifiere mai pronunțată pentru acești compuși, chiar în raport cu complecșii tricarbonil-metal-aromatici sau bis-aromatici cu atomul de metal în stadiul de oxidație O [12]. Pe de altă parte sinteza complecșilor bis-aromatici [13] este mai simplu de realizat decît a celor tricarbonil-metal-aromatici [14].

Drept componente de condensare au fost încercate formaldehidă, benzaldehidă și ester oxalic care au o reactivitate convenabilă pentru a constitui un model și nu prezintă inconvenientul unor autocondensări concurente.

Examinarea produșilor de reacție arată că procesul a decurs conform următoarei scheme (redată aici pentru cazul unui complex tricarbonil-

metal-aromatic) :



Prin complexare, substratul aromatic a devenit suficient de reactiv pentru a constitui componenta metilenică de condensare, în cataliză bazică. Cu compuşii carbonilici au loc succesiv etape de condensare aldolică şi crotonică, ultima fiind favorizată de ridicarea temperaturii. Condensarea cu ester oxalic a reuşit numai în cazul complexului tricarbonil-metal-aromatic.

Condensările cu complex de toluen au avut loc cu precădere la grupa CH_3 (care prezintă şi aciditatea cea mai pronunţată) dar în unele cazuri (vezi exp. 3) s-a produs şi o condensare concurentă la nucleu. Posibilitatea unei astfel de reacţii este confirmată şi prin efectuarea condensării cu complexul benzen-tricarbonil-crom (0), (exp. 4).

În concluzie, rezultatele prezentate arată posibilitatea realizării unei reacţii noi, care nu poate fi efectuată folosind ca substrat un compus aromatic, dar care devine posibilă în urma complexării cu un metal tranziţional. După efectuarea reacţiei în stare de complex, descompunerea oxidativă a complexului conduce la recuperarea compusului aromatic.

În prezent sînt în curs alte încercări care vizează extinderea reacţiei şi îmbunătăţirea conversiilor.

BIBLIOGRAFIE

1. *D. A. Brown, B. Raiu,* J. Chem. Soc., A, 1966, 40.
2. *S. Roşca, Sinziana Roşca,* Rev. Chim. (Bucureşti), 25, 461 (1974).
3. *A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov, I. V. Macarov,* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim Nauk, 1968, 2665.
4. *D. Bruce-Smith,* J. Chem. Soc., 1954, 1079.
5. *V. N. Setkina, N. K. Baranetskaya, K. N. Anisimov, D. N. Kursanov,* Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim Nauk, 1964, 1863.
6. *S I. Roşca,* Teză de doctorat, Bucureşti, 1971.
7. *Sinziana Roşca, Renate Pătraşcu, F. Chiraleu, S. Roşca,* Rev. Roumaine Chim., 24, 1069 (1979).
8. *W. S. Trahanovsky, R. G. Card,* J. Amer. Chem. Soc., 94, 2897 (1972).
9. *A. I. Shalenshlein,* Tetrahedron, 18, 95 (1962).

10. *E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Frölich, P. Mortensen, W. W. Semmlinger*, Chem. Ber., 91, 2763 (1958).
11. *B. Wesslen*, Acta Chem. Scand., 21, 71 (1967); *E. Bordello, M. E. G. Locchi*, Ann. Chim., 43, 25 (1953).
12. *D. N. Kursanov, V. N. Setkina, B. G. Gribov*, J. Organomet. Chem., 37, 35 (1972); Izv. Akad. Nauk S.S.S.R, Ser. Khim., 4, 751 (1974).
13. *E. O. Fischer, W— Hafner*, Z. Naturforsch., B 10 665 (1955).
14. *B. Nicholls, M. C. Wilhing*, J. Chem. Soc., 1959, 551.

The Base-Catalyzed Condensation of Aromatic Compounds

The base-catalyzed condensation of arene-tricarbonyl-chromiun(0) and bis-arene-chromium (I) complexes with carbonyl compounds and esters is reported. The condensation reaction followed by mixed oxidation of the complexes affords aromatic compounds which otherwise are inaccesible by a direct route.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 547.024: 66.717

RADICALI LIBERI AI AZOTULUI PERSISTENȚI CAPTO-DATIVI

AL. T. BALABAN*

Se discută stabilizarea radicalilor aminil rezultată din prezența în moleculă a unei grupe acceptoare de electroni și a alteia donoare de electroni (efect push-pull sau capto-dativ). Se trec în revistă exemplele cunoscute și se arată ce alte structuri încă nepreparate sînt așteptate să beneficieze de o asemenea stabilizare.

După ce, în 1900, Gomberg a preparat [1] primii radicali liberi de echilibru (persistenți, după nomenclatura actuală [2]) din clasa triarilmetilului, Wieland [3] a studiat în 1910—1925 radicalii analogi ai azotului, diariaminilii. Din aceste studii, Wieland a constatat cu surprindere că, în timp ce la radicalii triarilmetil persistența și disocierea erau mărite atît de substituenții donori cît și de cei acceptori (în pozițiile *para* ale fenililor, unde nu se putea pune problema efectelor sterice ci doar a celor electronice), la diarilaminili substituenții donori măreau disocierea în timp ce cei acceptori o micșorau. Deși, așa cum a arătat mai recent Neugebauer [4], unele din datele lui Wieland (care nu dispunea nici de măsurători de susceptibilitate magnetică sau de rezonanță electronică de spin — RES —, nici de alte caracterizări fizice ale speciilor existente în soluție, și care judeca gradul de disociere după culoarea soluțiilor la diferite temperaturi) trebuie revizuite fiindcă în anumite cazuri el obținea aminiloxizi (nitroxizi sau aminoxili după alte sisteme de nomenclatură), concluziile generale rămîn valabile.

Explicația diferenței dintre radicalii carbonului și cei ai azotului a fost găsită de Walter [5]. Primii au doar electron impar, iar conjugarea acestuia este mărită atît de substituenți donori cît și de substituenți acceptori. În schimb, diarilaminilii au un orbital semiocupat și un alt orbital ocupat cu electroni neparticipanți; acest ultim orbital se delocalizează preferențial cînd există substituenți acceptori (deoarece se cîștigă o energie dublă față de delocalizarea orbitalului semiocupat), de aceea asemenea substituenți acceptori nu delocalizează spinul impar.

Este, prin urmare, cu atît mai surprinzătoare extraordinara stabilitate (persistență) a 1,1-difenil-2-picrilhidrazilului (DPPH, I) preparat în 1922 [6]. Explicația a fost găsită în 1961—1967, argumentîndu-se că în

Manuscris primit la data de 29 septembrie 1981
* Prof. dr. doc. ing., membru corespondent al Academiei R. S. R., Catedra Chimie organică și tehnologie organică.

asemenea hidrazili acţionează atît factori sterici [7] cît mai ales electronici [8]. Pînă la acea dată, toţi diarilaminilii obţinuţi aveau fie doi arili cu substituenţi donori, fie doi arili cu substituenţi acceptori. Atunci cînd s-au preparat prima oară [8] diarilaminili cu un substituent donor şi unul acceptor, s-a observat că persistenţa lor este superioară tuturor celorlalţi diarilaminili. Asemenea diarilaminili „push-pull" pot fi chiar obţinuţi în unele cazuri în stare cristalizată, ca DPPH.

Explicarea stabilizării excepţionale a acestor sisteme poate fi găsită în calculele MO ale lui Dewar [9] şi în teoria elaborată de Linnett [10]. Calitativ, se poate spune că partea donoare a moleculei delocalizează preferenţial spinul impar, iar partea acceptoare delocalizează electronii neparticipanţi. Radicalul DPPH poate fi deci considerat ca un aminil push-pull care are un substituent puternic acceptor şi voluminos (grupa picril) şi un substituent donor (grupa difenilaminică). Într-adevăr, difracţia de raze X la DPPH arată o marcată împiedicare sterică şi o lungime a legăturii N—N care este intermediară între distanţele interatomice N—N din hidrazine şi N=N din azoderivaţi [11].

În tabelul 1 [12—22] se arată că explorarea sistematică întreprinsă în decurs de 20 de ani asupra aminililor push-pull după ce s-a recunoscut că DPPH (singura substanţă din acest tabel care era cunoscută

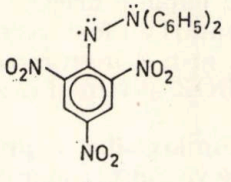
Tabelul 1

Radicali liberi aminil capto-dativi persistenţi

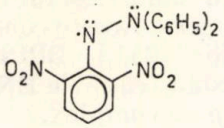
Acceptor \ Donor	NR_2	OR	Ar (aril cu grupe donoare)
Ar — polinitrofenil [6,7] tricarbalcoxifenil [12] tri(RSO_2) fenil [13]	Triarilhidrazili Ref. [6,7,12,13]	Alcoxi-aril-aminili Ref. [12,14]	Diaril-aminili Ref. [8,13]
RSO_2	Arilsulfonil-hidrazili Ref. [15,16,17]	Arilsulfonil-alcoxiaminili (nepersistenţi) Ref. [18]	Radicali arilsulfonamidici Ref. [19]
CN	Cianohidrazili Ref. [20,21]	—	—
RCO	Acilhidrazili Ref. [22]	—	—

înainte de începerea acestor cercetări proprii) este un reprezentant al acestei clase. Este necesară şi o ecranare sterică a azotului aminilic; aceasta rezultă atît din experienţele pozitive ale persistenţei radicalului II [17] (lipsit de orice conjugare aromatică) şi radicalilor I şi III, cît şi din experienţa negativă a persistenţei mai reduse a radicalului IV [7] şi a dimerizării radicalului V neconţinînd grupe voluminoase şi avînd grupe alcoxi slab donoare [18].

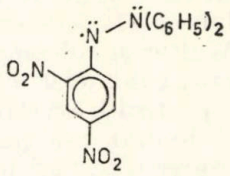
Pare că există o compensare reciprocă între tăria donorului şi cea a acceptorului. Astfel, cu grupe picril ori 2,6-dinitrofenil (grupele



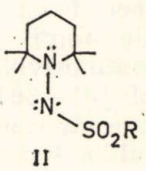
I



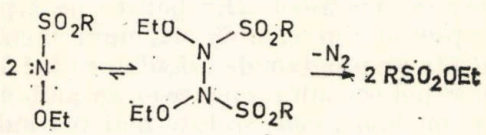
III



IV



II



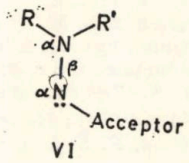
V

2,4-dinitrofenil cu ecranare sterică mai redusă nu duc la diarilaminili persistenți), se pot obține diarilaminili persistenți cu *p*-substituenți puternic donori (alcoxi, dialchilamino, diarilamino, dar nu alchil); însă cu grupe 2,4,6-tris(metansulfonil)fenil ori 2,4,6-tris(dimetilsulfonamido)fenil, (RSO_2 este mai puternic acceptoare decît nitro), se obțin diarilaminili stabili chiar cu grupe *para*-tolil ca donor [13].

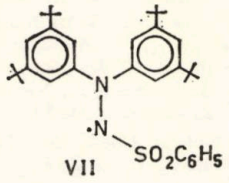
Unele cercetări din cele enumerate mai sus au avut ca scop elucidarea stabilizării prin factori electronici și sterici ducînd la noi radicali liberi persistenți, altele au avut ca scop elucidarea spectrelor RES folosind grupe ca RSO_2 care nu introduc cuplaje adică scindări.

Recent, interesul altor grupe de cercetători a fost atras de radicalii push-pull: Katritzky [23] a propus pentru stabilizarea acestor sisteme denumirea de merostabilizare; Viehe [24] a propus denumirea, derivată, din latină, de radicali capto-dativi, și a reușit să prepare radicali capto-dativi ai carbonului, cu stabilitate excepțional de mare.

O observație interesantă efectuată la radicalii hidrazil VI este neechivalența magnetică a grupelor R și R′ legate de azotul diaril- sau dialchilaminic, dovedind că rotația în jurul legăturii N—N formal simple este împiedecată din motive electronice [15—17, 20, 21]. Această observație este în concordanță cu teoria lui Linnett [10] care postulează octete complete pentru ambii atomi de azot în hidrazili și duce la concluzia că ordinul legăturii N—N este 1,5 (în formula VI, α și β reprezintă cîte un electron cu spin opus). În consecință grupele R și R′ vor fi *cis* sau *trans* față de grupa acceptoare, cum se vede clar din constantele de cuplare ale sulfonilhidrazilului VII, în care grupele t-butil și SO_2Ph nu dau cuplaje simplificînd



VI



VII

mult spectrul RES şi permiţînd simularea lui cu cuplaje neegale pentru protonii arilului *cis* faţă de cel *trans*. Aceste constatări au fost recent confirmate de Walter şi colaboratori [25] la DPPH prin deuterări selective şi determinarea cuplajelor folosind tehnicile ENDOR şi triplei rezonanţe, dat fiind că spectrul RES este prea complex.

Spaţiul limitat n-a permis discutarea aminiloxizilor capto-dativi (unde stabilizarea este mai puţin pronunţată). Se va aminti doar că a fost preparată o nouă clasă de asemenea nitroxizi şi anume a N-aril-N-nitrozonitroxizilor [26], că s-au studiat acilnitroxizi [27] şi nitroxizi heterociclici [28, 29]. De asemenea, s-a pus la punct o nouă metodă teoretică pentru interpretarea spectrelor RES bazată pe faptul că spectrele cu linii echidistante provin din combinarea unui număr finit de atomi, care pot fi găsiţi printr-un program de calculator [30]. Pentru detalii privind radicalii azotului se pot consulta referate de ansamblu mai ample [31—36].

În concluzie, cele arătate mai sus indică într-adevăr o apreciabilă stabilizare prin efect push-pull (capto-dativ) a radicalilor liberi. Ca dezvoltări viitoare este de aşteptat ca tabelul 1 să fie completat cu noi combinaţii de donori şi acceptori, ca un tabel cel puţin la fel de amplu să se obţină la radicalii carbonului (aşa cum au început să exploreze Viehe şi alţi autori citaţi recent [37]) şi ca stabilizări similare să se observe la car bene (se cunosc ciclobutadiene stabilizate prin efect push-pull [38]).

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Gomberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3150 (1900); J. Am. Chem. Soc. 22, 757 (1900)
2. *D. D. Griller, K. U. Ingold*, Acc. Chem. Res. 8, 13 (1975).
3. *H. Wieland*, „Die Hydrazine", Enke, Stuttgart, 1913; Liebigs Ann. Chem. 381, 200 (1911) şi articole ulterioare.
4. *F. A. Neugebauer, P. H. H. Fischer*, Chem. Ber. 98, 844 (1965).
5. *R. I. Walter*, J. Am. Chem. Soc. 88, 1923 (1966).
6. *S. Goldschmidt, K. Renn*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 628 (1922).
7. *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Mărculescu, I. Bally*, Tetrahedron, 13, 258 (1961); *A. T. Balaban, M. Mărculescu, I. Pascaru, M. Rotaru, A. Valeriu, M. Weiner*, Z. physik. Chem. (Leipzig), 219, 285 (1962).
8. *A. T. Balaban, P. T. Frangopol, M. Frangopol, N. Negoiţă*, Tetrahedron, 23, 4661 (1967).
9. *M. J. S. Dewar*, J. Am. Chem. Soc. 74, 3353 (1952).
10. *J. W. Linnett*, „The Electronic Structure of Molecules", 2nd Ed., Methuen, London, 1974; J. Am. Chem. Soc. 83, 2643 (1961).
11. *D. E. Williams*, J. Am. Chem. Soc. 88, 5665 (1966); 89, 4280 (1967).
12. *N. Negoiţă, R. Baican, A. T. Balaban*, Tetrahedron Letters, 1877 (1973).
13. *A. T. Balaban, N. Negoiţă, S. M. Shein, A. D. Khmelinskaya* (sub tipar).
14. *A. T. Balaban, M. Frangopol, N. Negoiţă, P. T. Frangopol, M. Paraschiv*, Rev. Roumaine Chim. 14, 941 (1969).
15. *A. T. Balaban, N. Negoiţă*, Rev. Roumaine Chim. 17, 1227 (1972).
16. *A. T. Balaban, M. T. Căproiu, N. Negoiţă, R. Baican*, Tetrahedron Letters, 4091 (1974); Tetrahedron, 33, 2249 (1977).
17. *A. T. Balaban, R. Istrăţoiu*, Tetrahedron Letters, 1879 (1973).
18. *A. T. Balaban, A. Vasilescu*, Tetrahedron Letters, 571 (1972).
19. *R. Istrăţoiu, I. Pascaru, A. T. Balaban*, Z. Naturforsch. **28B**, 543 (1973).
20. *R. Baican, N. Negoiţă, A. T. Balaban*, Rev. Roumaine Phys. **21**, 213 (1976).
21. *A. T. Balaban, M. T. Căproiu, N. Negoiţă*, Rev. Roumaine Chim. **25**, 1327 (1980).
22. *A. T. Balaban, M. T. Căproiu, M. Elian, N. Grecu, N. Negoiţă*, (sub tipar).
23. *A. R. Katritzky, F. Soti*, J. Chem. Soc. Perkin, I, 1427 (1974); Heterocycles, 1, 67 (1973); *R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katrijzky, F. Soti*, J. Chem. Soc. Perkin, I, 1422 (1974).

24. *H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella, Z. Janousek,* Angew. Chem. **91,** 1028 (1979); *Z. Janousek, F. Hays, L. René, M. Masqueller, L. Stella, R. Merenyi, H. G. Viehe,* ibid. 91, 651 (1978).
25. *R. Biehl, K. Mobius, S. E. O'Connor, R. I. Walter, H. Zimmermann,* J. Phys. Chem. **83,** 3449 (1979).
26. *A. T. Balaban, N. Negoiță,* Rev. Roumaine Chim. **71,** 1227 (1972); *A. T. Balaban, N. Negoiță, I. Pascaru,* ibid. **16,** 721 (1971); *M. T. Căproiu, N. Negoiță, A. T. Balaban,* Tetrahedron Letters, 1825 (1977).
27. *A. T. Balaban, I. Pascaru, F. Cuiban,* J. Magn. Reson. 7, 241 (1972); *A. T. Balaban, H. G. Aurich, J. Trosken, E. Brugger, D. Dòpp, K. H. Sailer,* Tetrahedron, **30,** 739 (1974).
28. *A. T. Balaban, N. Negoiță, R. Baican,* J. Magn. Reson, **9,** 1 (1973).
29. *A. T. Balaban, P. J. Halls, A. R. Katritzky,* Chem. Ind. 651 (1968).
30. *A. T. Balaban,* Rev. Roumaine Chim. **17,** 9 (1972); *C. Pomponiu, A. T. Balaban,* ibid. **18,** 1173 (1973); *A. T. Balaban, C. Pomponiu,* ibid. **19,** 581 (1974).
31. *A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson,* ,,Organic Chemistry of Stable Free Radicals'' Academic Press, London, 1968.
32. *E. G. Rozantsev, V. A. Sholle,* ,,Organicheskaya khimya svobodnykh radikalov''. Khimya, Moscova, 1979.
33. *A. T. Balaban,* Rev. Roumaine Chim. **16,** 725 (1971).
34. *P. Hanson,* Adv. Heterocyclic Chem. **25,** 206 (1979); **27,** 32 (1980).
35. *D. Barun, G. Peschk, E. Hechler,* Chem. Ztg. **95,** 703 (1970).
36. *W. C. Danen, F. A. Neugebauer,* Angew. Chem. **87,** 823 (1975).
37. *M. Hillebrand, A. T. Balaban,* Rev. Roumaine Chim. **25,** 995 (1980).
38. *R. Gompper, G. G. Seybold,* ,,Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity'' (ed. *E. D. Bergmann și B Pullman),* Israel Acad. Sci. and Humanities, Jerusalem, 1971, p. 215; Idem, Angew. Chem. **80,** 804 (1968).

Presistent Capto-Dative Nitrogen Free Radicals

The stabilization of aminyl free radicals is discussed, when the nitrogen atom is bonded to an electron-accepting group and to an electron-donating group (push-pull or capto-dative effect). Known examples are reviewed, and other structures which are expected to benefit from such stabilization are indicated.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 546.18.71
661.717

CONTRIBUȚII LA CHIMIA CICLOFOSFAZENELOR

CONSTANȚA GHEORGHIU, M. CHIRCA*

Lucrarea prezintă stabilirea variantei optime de sinteză a clorociclofosfazenelor prin reacția de amonoliză a PCl_5. În cadrul unui experiment factorial 2^3 au fost studiate efectele modificărilor calitative în modul de adăugare a PCl_5, granulația NH_4Cl și tipul solventului, asupra duratei și randamentelor sintezelor.

Ciclofosfazenele, $(R_2PN)_n$, $n \geqslant 3$, sînt polimeri anorganici ciclici care au la bază unitatea structurală fosfazenică ($-P = N-$). Datorită varietății atomilor și radicalilor R, cît și datorită posibilităților largi de izomerie, ciclofosfazenele sînt de o mare diversitate [1,2]. Legătura chimică în acești compuși prezintă trăsături distincte prin prezența a două sisteme complementare de legătură π, $p_{2\pi}-d_0$ și $p_\pi - d_\pi$, care conferă un caracter aromatic deosebit de cel clasic [3]. Atît polimerii fosfazenici ciclici, cît și cei liniari au posibilități de utilizare foarte diverse și interesante în tehnică, agricultură și medicină, ca de exemplu : elastomeri și rășini termostabile [4], agenți de ignifugare pentru fibre celulozice sau sintetice și pentru rășini [5], îngrășăminte complexe concentrate [6], substanțe cu acțiune antitumorală [7, 8].

Clorociclofosfazenele, $(Cl_2PN)_n$, ocupă un loc aparte în rîndul heterociclilor fosfor-azot prin aceea că ele constituie punctul de plecare în obținerea marii majorități a polimerilor fosfazenici ciclici sau liniari. Principala cale de sinteză a polimerilor clorofosfazenici este reacția de amonoliză a pentaclorurii de fosfor, (1), în urma căreia rezultă un amestec de polimeri ciclici și liniari.

$$PCl_5 + NH_4Cl = 1/n\ (NPCl_2)_n + 4\ HCl\ ;\ n \geqslant 3 \qquad (1)$$

Cu scopul reducerii duratei sintezei și conducerii ei spre randamente maxime în clorociclofosfazene, îndeosebi în hexaclorociclotrifosfazatrienă $(NPCl_2)_3$, metodei de sinteză i-au fost aduse o serie de îmbunătățiri ce privesc folosirea solvenților organici ca mediu de reacție, felul reactanților și modul de introducere al acestora în sistem, folosirea catalizatorilor etc. [9—15].

Manuscris primit la data de 29 iunie 1981
* Prof. dr. doc. Catedra Chimie Anorganică ; Cercetător chim. dr. Centrul de Chimie fizică.

Urmărind stabilirea variantei optime de sinteză a clorociclofosfazenelor, pentru a putea aprecia sensul și mărimea efectelor induse de modificările calitative, propuse disparat de diverși autori, ne-am orientat spre un program factorial de experiențe de tipul 2^3 /16—18/. Nivelele alese ale factorilor și răspunsurile urmărite în cadrul experimentului factorial sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nivelele factorilor și răspunsurile

Factor	Variabila independentă	Nivel codificat	
		−1	+1
x_1	Modul de introducere a PCl_5	total	treptat
x_2	Granulația NH_4Cl	sub 63 μ	2—5 μ
x_3	Solvent	PhCl	s—TCE
Răspuns	Variabila dependentă		U.M.
y_1	Durata sintezei		h
y_2	Randamentul total al reacției		%
y_3	Randamentul în clorociclofosfazene		%
y_4	Randamentul în hexaclorociclotrifosfazenă		%

Partea experimentală

Sintezele clorociclofosfazenelor au fost executate la o scară 0,3 molar, cu un exces de 10 % NH_4Cl și un raport moli PCl_5/litri solvent egal cu 1. Soluția de PCl_5 în solvent organic a fost introdusă fie total, la începutul sintezei, $(-x_1)$; fie treptat, pe un interval de 2 ore, $(+x_1)$. Suspensia de NH_4Cl în solvent organic a fost realizată fie folosind NH_4Cl măcinată, sitată sub 63 μ și uscată, $(-x_2)$; fie preparînd cantitatea corespunzătoare de NH_4Cl *in situ*, din NH_3 și HCl, $(+x_2)$. Reacțiile au fost conduse la temperatura de reflux a solventului folosit: monoclorbenzen, PhCl, $(-x_3)$; respectiv *sim*-tetracloretan, s-TCE, $(+x_3)$.

Durata sintezei, (y_1), a fost considerată pînă în momentul încetării degajării HCl. Randamentul total al reacției, (y_2), a fost stabilit prin mediera valorilor obținute din cantitatea de NH_4Cl reacționată și din cantitatea de polimeri clorofosfazenici ciclici și liniari, rămași în balonul de distilare după eliminarea solventului. Prin extracții repetate cu eter de petrol, urmate de evaporarea sa în vid, se obține amestecul de clorociclofosfazene, (y_3). Distilarea fracționată în vid a amestecului permite separarea hexaclorociclotrifosfazatrienei, (y_4).

Rezultate și discuții

Rezultatele obținute în condițiile efectuării tuturor combinațiilor de nivel ale experimentului factorial 2^3 sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Matricea de experimentare

Sinteza nr.	Nivelul factorilor			Răspunsul			
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_4
1	−1	−1	−1	8	86	59	36
2	+1	−1	−1	6	89	85	47
3	−1	+1	−1	5	96	76	38
4	+1	+1	−1	3,5	97,5	95	55
5	−1	−1	+1	5,5	87,5	66	34
6	+1	−1	+1	5	87	90	50
7	−1	+1	+2	3	95,5	75	43
8	+1	+1	+1	2,5	96	92	56

Analiza dispersională a acestor date permite atît determinarea efectelor variaţiei factorilor prin trecerea de la nivelul inferior la cel superior, cît şi testarea semnificaţiei acestor efecte. Pentru calcularea efectelor variaţiei factorilor (b), a dispersiei rezultatelor (s^2) şi a valorii testului Fischer (F), s-au folosit relaţiile :

$$b_{jl} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{ij} \cdot y_{li}}{n} \quad \begin{matrix} j = 1,\ 2,\ 3. \\ l = 1, 2, 3, 4. \end{matrix} \tag{2}$$

$$s^2 = \frac{b^2}{n \cdot \nu} \tag{3}$$

$$F = \frac{s^2}{s_r^2} \tag{4}$$

în care b_{jl} — efectul variaţiei factorului x_j asupra răspunsului y_l
x_{ji} — nivelul codificat al factorului x_j în experienţa i
y_{li} — valoarea răspunsului y_l obţinută în experienţa i
n — numărul determinărilor
ν — numărul gradelor de libertate

Dispersia reziduală, s_r^2, a fost calculată ca media dispersiilor cauzate de efectele de interacţiune, fiind îndeplinită condiţia ca dispersiile cuprinse în valoarea medie să nu fie semnificative.

Valorile tabelate ale testului Fischer, $F_\alpha(\nu, \nu_r)$, pentru nivelele de încredere de 95% şi 99% sînt $F_{0,05}$ (1,4) = 7,71, respectiv $F_{0,01}$ (1,4) = = 21, 20 ; fiind semnificative acele efecte pentru care valoarea F calculată este mai mare decît cea tabelată.

Rezultatele analizei dispersionale pentru cele patru răspunsuri urmărite în experimentul executat sînt prezentate în tabelul 3.

Variaţia factorilor de la nivelul −1 la nivelul +1 va produce o modificare a răspunsului egală cu :

$$[(\bar{y}_i) - (-\bar{y}_i)] \pm t_\alpha \cdot s_r \cdot \sqrt{\frac{1}{n_-} + \frac{1}{n_+}} \tag{5}$$

Tabelul 3

Analiza dispersională a răspunsurilor $y_1 - y_4$

Răspunsul	Sursa dispersiei	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$
y_1	Efectul b	− 4,5	− 10,5	− 6,5	0,5	2,5	0,5	0,5
	Dispersia s^2	2,53	13,78	5,28	$s_r^2 = 0,217$			
	Testul F	11,63	63,36	24,27				
y_2	Efectul b	4,5	35,5	−2,5	−0,5	−4,5	−1,5	2,5
	Dispersia s^2	2,53	157,53	0,78	$s_r^2 = 0,906$			
	Testul F	2,79	173,80	0,86				
y_3	Efectul b	86	38	8	14	− 3	−16	−8
	Dispersia s^2	924,50	180,50	8,00	$s_r^2 = 14,625$			
	Testul F	63,21	12,34	0,55				
y_4	Efectul b	58	24	6	4	2	4	−8
	Dispersia s^2	420,50	72,00	4,50	$s_r^2 = 3,125$			
	Testul F	134,56	23,04	1,44				

unde $(\bar{y})_i$, $(-\bar{y}_i)$ — răspunsul mediu la nivelul +1, respectiv − 1
t_α — valoarea critică a distribuției Student ; $t_{0,05}(1,4)=2,78$
s_r — abaterea medie pătratică
n_-, n_+ — numărul determinărilor făcute la nivelul −1, resp. +1.

Din datele obținute, prezentate în tabelul 4, rezultă că ordinea importanței factorilor studiați este : granulația NH_4Cl, modul de adăugare a PCl_5, solventul utilizat.

Tabelul 4

Efectul variației factorilor de la nivelul −1 la nivelul +1 (nivel de încredere 95 %)

Factor / Răspuns	x_1	x_2	x_3
y_1, (h)	−1 ,1±0,9	−2,6±0,9	− 1,6±0,9
y_2, (%)	nesemnificativ	+8,9±1,9	nesemnificativ
y_3, (%)	+21,5±7,5	+9,5±7,5	nesemnificativ
y_4, (%)	+14,4±3,5	+6,0±3,5	nesemnificativ

Folosirea NH_4Cl preparată *in situ* are efecte pozitive atît prin scăderea duratei sintezei, cît și prin creșterea tuturor randamentelor urmărite ale reacției. De asemenea, prepararea NH_4Cl direct în solventul organic are avantajul de a utiliza HCl care se degajă din sinteza clorociclofosfaz enelor.

Adăugarea treptată a PCl_5 produce atît scurtarea duratei sintezei, cît şi creşterea pronunţată a randamentelor în clorociclofosfazene şi în $(NPCl_2)_3$. Aceste rezultate pot fi explicate pe baza mecanismelor propuse de M. Becke-Goehring /19/ şi J. Emsley /20/ pentru reacţia PCl_5 cu NH_4Cl efectuată în *s*-TCE. Acelaşi mecanism este urmat şi în cazul utilizării PhCl, afirmaţie la care ne-a condus studierea, în principal prin analiză gaz-cromatografică, a reacţiei de amonoliză a PCl_5 în PhCl. Astfel evitarea unui exces de PCl_5 favorizează reacţiile de ciclizare la polimeri inferiori, în detrimentul reacţiilor de creştere sau de blocare a lanţurilor fosfazenice.

Utilizarea ca mediu de reacţie a *s*-TCE are efecte pozitive, reducînd durata sintezei. Opţiunea pentru unul dintre cei doi solvenţi recomandaţi nu afectează semnificativ randamentele sintezei.

În concluzie, analiza dispersională a rezultatelor obţinute într-un experiment factorial prin care au fost studiate efectele modificărilor de ordin calitativ ce se pot opera în reacţia de amonoliză a pentaclorurii de fosfor, a permis stabilirea condiţiilor optime pentru sinteza, de scurtă durată şi cu randamente ridicate, a clorociclofosfazenelor şi îndeosebi a hexaclorociclotriofosfazatrienei.

BIBLIOGRAFIE

1. *H. R. Allcock*, ,,Phosphorus-Nitrogen Compounds'', Academic Press, New York, 1972
2. *C. Gheorghiu, M. Chirca*, Rev. Chim., *28*, 1977, p. 835
3. *D. P. Craig, N. L. Paddock*, ,,Nonbenzenoid Aromatics'', J. P. Snyder edt., Academic Press, New York, 1971, vol. II, p. 273.
4. *C. Gheorghiu, M. Chirca*, Rev. Chim., *29*, 1978, p. 210
5. *M. Chirca, C. Gheorghiu*, Rev. Chim., *29*, 1978, p. 1015
6. *V. Davidescu, M. Chirca*, Stud. Cerc. Biol., Seria Biol. Veget., *29*, 1977, p. 173
7. *H. R. Allcock, R. W. Allen, J. P. O'Brien*, J. Am. Chem. Soc., *99*, 1976, p. 3984
8. *J. F. Labarre, R. Lahana, F. Sournies, S. Cros, G. Francois*, J. Chim. Phys. *77*, 1980, p. 85.
9. *L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor, H. T. Searle*, J. Chem. Soc., 1960, p. 2542
10. * * * Brevet Franţa 1.382.954 (1964)
11. * * * Brevet Anglia 1.011.237 (1965)
12. * * * Brevet Anglia 1.017.375 (1966)
13. *M. L. Nielsen, G. Cranford*, Inorg. Synth., *6*, 1967, p. 94
14. * * * Brevet S.U.A. 3.347.643 (1967)
15. * * * Brevet S.U.A. 3.667.992 (1972)
16. *A. Glück*, ,,Metode matematice în industria chimică'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971
17. *Yu. P. Adler, E. V. Markova, Yu. V. Granovsky*, ,,The design of experiments to find optimal conditions'', Mir Publishers, Moscow, 1975
18. *R. Mihail*, ,,Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică'', Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1976
19. *M. Becke-Goehring, W. Lehr*, Z. anorg., allg. Chem., *327*, 1964, p. 128
20. *J. Emsley, P. B. Udy*, J. Chem. Soc. A, 1970, p. 3025.

Contributions to the Cyclophosphazenes Chemistry

The work presents the establishing of the optimum alternative for chlorocyclophosphazenes synthesis by the PCl_5 ammonolysis reaction. In a 2^3 factorial experiment the effects of the qualitative changes as the way of PCl_5 addition, NH_4Cl granulation and the type of solvent, upon the time span and the yields of the synthesis were studied.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 542.938: 547.26–11

FUNCȚII TERMODINAMICE DE ACTIVARE ALE REACȚIEI DE HIDROLIZĂ ALCALINĂ A UNOR ESTERI ALIFATICI ÎN APĂ — DIMETIL SULFOXID.

ORTANSA LANDAUER, CORNELIA MATEESCU, OLGA IULIAN *

Funcțiile termodinamice de activare $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$, și $\Delta G^{\neq}$ la 25° au fost calculate din datele cinetice obținute la hidroliza alcalină a acetatului, propionatului și butiratului de *n*-butil în apă dimetilsulfoxid. Entalpiile și entropiile de activare pentru toți esterii prezintă o valoare minimă la o anumită compoziție a solventului.
$\Delta G^{\neq} = f(X_{DMSO})$ are o variație aproape liniară, valorile înscriindu-se în ordinea : $\Delta G^{\neq}_{acetat} < \Delta G^{\neq}_{propionat} < \Delta G^{\neq}_{butirat}$. Sînt comparate rezultatele obținute în această lucrare pentru solventul apă — DMSO cu acelea — obținute în alți solvenți micști la care autorii au studiat reacțiile de hidroliză alcalină a acelorași esteri.

Dependența funcțiilor termodinamice de activare de compoziția solventului mixt pentru reacțiile de hidroliză alcalină ale acetatului, propionatului și butiratului de n-butil în solvenți de tipul apă — component organic (acetonă, dioxan, tetrahidrofuran) a făcut obiectul unei lucrări anterioare (1).

Datele cinetice referitoare la hidroliza alcalină a esterilor menționați în solventul mixt apă — dimetilsulfoxid (DMSO) sînt prezentate într-o altă lucrare (2).

Funcțiile termodinamice de activare pentru aceste reacțiii sînt grupate în tabelele 1, 2 și 3.

Tabelul 1.

Funcțiile termodinamice de activare ale hidrolizei alcaline a acetatului de n-butil în apă—DMSO

X_{DMSO}	$E\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$\Delta H^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$-\Delta S^{\neq}\left(\frac{cal}{mol}\right)$	$\Delta G^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$
0,058	9,607	9,015	23,725	16,083
0,098	9,264	8,672	24,756	16,052
0,145	8,921	8,329	25,780	16,015
0,202	8,367	7,875	27,149	15,969
0,276	8,006	7,414	28,330	15,860
0,372	8,234	7,642	27,066	15,711
0,504	8,692	8,100	24,427	15,382
0,695	8,962	8,370	21,930	14,908

Tabelul 2.

Funcţiile termodinamice de activare ale hidrolizei alcaline a propionatului de n-butil în apă-DMSO.

X_{DMSO}	$E\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$\Delta H^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$-\Delta S^{\neq}\left(\frac{cal}{mol}\right)_K$	$\Delta G^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$
0,098	11,379	10,787	18,423	16,293
0,145	9,959	9,367	23,058	16,241
0,202	10,097	9,505	22,517	16,218
0,276	11,058	10,466	19,078	16,154
0,372	11,127	10,534	18,086	15,927
0,504	11,264	10,672	16,636	15,632
0,695	11,970	11,378	12,496	15,103

Tabelul 3.

Funcţiile termodinamice de activare ale hidrolizei alcaline a propionatului de n-butil în apă-DMSO

X_{DMSO}	$E\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$\Delta H^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$	$-\Delta S^{\neq}\left(\frac{cal}{mol}K\right)$	$\Delta G^{\neq}\left(\frac{Kcal}{mol}\right)$
0,145	10,715	10,123	22,325	16,779
0,202	9,982	9,390	24,255	16,621
0,276	9,684	9,092	24,944	16,528
0,372	10,371	9,779	21,951	16,323
0,504	11,104	10,512	18,837	16,128
0,695	11,867	11,275	14,535	15,608

În figura 1 sînt redate curbele de variaţie a funcţiilor termodinamice de activare în raport cu fracţia molară a componentului organic al solventului mixt.

Din fig. 1 rezultă că $\Delta H^{\neq} = f(X_{DMSO})$ trece printr-un minim la $0{,}15 < X_{DMSO} < 0{,}3$ pentru cei trei esteri.

Valorile $\Delta H^{\neq}_{minim}$ sînt : 7,414, 9,367, 9,092 Kcal/mol respectiv pentru acetat, propionat şi butirat de n-butil. Valorile minime ale energiilor de activare pentru hidroliza acelorași esteri sînt : 8,006, 9,959 şi 9,684 Kcal/mol. Se observă că atît valorile E cît şi $\Delta H^{\neq}$ pentru hidroliza butiratului de n-butil sînt situate între cele corespunzătoare hidrolizei acetatului şi propionatului de n-butil. Studii anterioare (3, 4) au arătat o comportare asemănătoare a acelorași esteri în solventul apă-tetrahidrofuran (THF) şi apă — dioxan (D). Curbele $T - \Delta S^{\neq}$ în funcţie de X_{DMSO} se prezintă ca imaginea în oglindă a curbelor $\Delta H^{\neq} = f(X_{DMSO})$.

Valorile $\Delta G^{\neq} = f(X_{DMSO})$ prezintă o variaţie aproape liniară în domeniul cantităţilor mici de DMSO, cu o tendinţă de scădere la creşterea X_{DMSO}. Astfel la $X_{DMSO} < \sim 0{,}3$ se poate considera că are loc efectul de compensare între termenul entalpic şi entropic. Ordinea valorilor $\Delta G^{\neq}$ este :

$$\Delta G^{\neq}_{acetat} < \Delta H^{\neq}_{propionat} < \Delta G^{\neq}_{butirat} \text{ (tabele 1, 2 şi 3).}$$

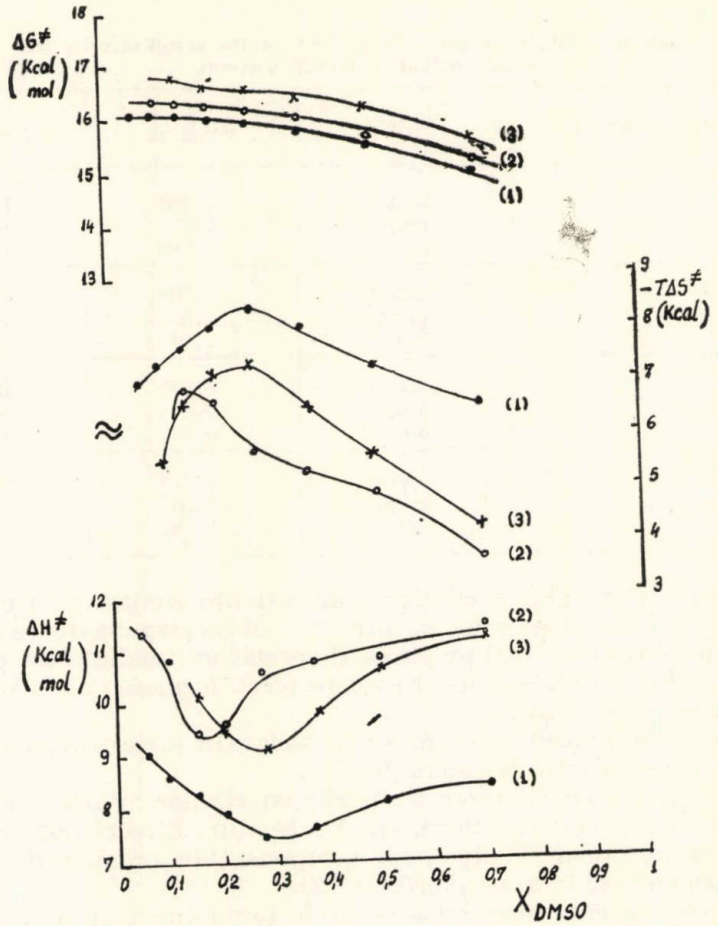


Fig. 1. — Variaţia ΔH^{*}, — $T\Delta S^{\neq} =$ şi $\Delta G^{\neq}$ în funcţie de X_{DMSO}.
1 — acetat de *n* — butil
2 — propionat de *n* — butil
3 — butirat de *n* — butil

În tabelul 4 sînt prezentate comparativ valorile minime ale entalpiilor şi entropiilor de activare pentru hidroliza aceloraşi esteri în apă — D[4], apă — acetonă (Ac)[5], apă — THF[3] şi apă — DMSO.

Se remarcă faptul că în general valorile $\Delta H^{\neq}$ cresc de la acetat la propionat de n-butil urmînd o scădere pentru butirat de n—butil. Excepţie fac valorile $\Delta H^{\neq}$ pentru reacţiile ce se petrec în apă-acetonă, care cresc dela acetat la butirat de n-butil.

Valorile minime pentru ΔS variază în ordinea :

$$\Delta S^{\neq}_{\text{apă-DMSO}} > \Delta S^{\neq}_{\text{apă-Ac}} > \Delta S^{\neq}_{\text{apă-D}} > \Delta S^{\neq}_{\text{apă-THF}}$$

Tabelul 4

Valorile minime pentru $\Delta H^{\neq}$ și $\Delta S^{\neq}$ pentru hidroliza celor trei esteri studiați în diferiți solvenți.

Compus organic	Ester	$\Delta H^{\neq}_{minim}$	$=\Delta S^{\neq}_{minim}$
Dioxan[4]	acetat	7,308	42,47
	prop.	9,580	36,44
	but.	9,380	38,15
Acetonă[5]	acetat	8,308	38,90
	prop.	8,835	39,49
	but.	12,679	27,59
THF[3]	acetat	4,670	52,53
	prop.	7,873	44,39
	but.	6,180	50,47
DMSO	acetat	7,414	28,33
	prop.	9,367	33,06
	but.	9,092	24,94

Faptul că energiile și entalpiile de activare minime pentru hidroliza butiratului de n-butil se situează între valorile corespunzătoare acetatului și propionatului de n-butil ar putea fi corelat cu tendința de ciclizare a butiratului de n-butil, ceea ce ar avea ca efect formarea unui complex activat mai puțin solvatat.

Valorile minime de activare pot fi corelate în unele cazuri cu structuri privilegiate ale solventului mixt (6—11).

Ordinea în care se înscriu valorile entalpiilor minime de activare, în funcție de natura solventului, arată o legătură directă între entropii și mărimile momentelor de dipol, ale componenților organici din solvenții micști, care variază în aceeași ordine (12).

Diferențele care apar între funcțiile termodinamice de activare ale reacțiilor studiate în apă —Ac și apă —DMSO arată că deși structural componenții organici sînt asemănători (13) efectul înlocuirii atomului de oxigen din Ac cu sulf în DMSO se manifestă în procesele de solvatare din sistem.

De asemenea, diferențele dintre funcțiile termodinamice de activare ale hidrolizelor studiate în solvenții apă — THF și apă — D pun în evidență efectul trecerii de la o moleclulă ciclică cu un atom de oxigen (THF) la o moleculă ciclică cu doi atomi de oxigen (D), pentru componentul organic al solventului mixt.

Această înlocuire în sistem are efecte și asupra altor proprietăți ale sistemului : bazicitate (14), spectre de adsorbție (15).

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Costeanu, Cornelia Mateescu, Ortansa Landauer,* Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tom. XVIII (XXII) fas. 1—2, p. 7 (1972) secția II Chimie.
2. *Ortansa Landauer, Cornelia Mateescu, Olga Iulian,* Revue Roumaine de Chimie (sub tipar).

3. *G. Costeanu, Cornelia Mateescu,* Revue Roumaine de Chimie, *17*, 8, 1353 (1972).
4. *G. Costeanu, Cornelia Mateescu,* Revue Roumaine de Chimie, *16*, 12, 1803 (1971).
5. *G. Costeanu, Cornelia Mateescu,* Revue Roumaine de Chimie, *17*, 1, 2, 95 (1972).
6. *J. Kenttamaa, J. J. Lindberg,* Suomen Kem. *333*, 98 (1960).
7. *A. J. Parker,* Quart. Rev. *16*, 163 (1962).
8. *J. M. G. Cowie, P. M. Toporowski,* Can. J. Chem. *39*, 2240 (1961).
9. *O. Kiyohara, G. Perron, J. E. Desnoyers,* Can. J. Chem. *53*, 3263 (1975).
10. *V. S. Griffiths,* J. Chem. Soc. 1326 (1952).
11. *L. K. Goates, R. J. Sullivan,* J. Chem. Phys. *62*, 188 (1958).
12. *O. A. Osipov, V. I. Minkin,* Spravocinik po dipolnîm momentam, Moscova (1965).
13. *D. D. Macdonald, J. B. Hyne,* Can. J. Chem. *48*, 16, 2494 (1970)
14. *M. M. Claude Quinvoran,* J. Néel C. Rend. 259. *11*, 1845, (1969).
15. *S. Mutto, Suomen Kemistilchti,* B, *34*, 92 (1961).

Des fonctions thermodynamiques d'activation pour-l'hydrolyse alcaline de quelques esters aliphatiques dans l'eau-dimethylsulfoxide.

À partir des donnès cinétiques expérimentales, les fonctions thermodynamiques d'activation $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ et $\Delta G^{\neq}$ à 25 C ont été calculés pour l'hydrolise alcaline de l'acétate, propionate et butyrate de n-butil dans l'eau — diméthylsulfoxyde. Les enthalpies et les entropies d'activation pour tous les esters présentent une valeur minime pour une certaine concentration du solvent. $\Delta G^{\neq} = f(X_{DMSO})$ a une variation presque linéaire. Les valeurs $\Delta G^{\neq}$ pour les esters étudiés respectent l'ordre :

$$\Delta G^{\neq}_{\text{acetate}} \Delta < G^{\neq}_{\text{propionate}} \Delta < G^{\neq}_{\text{butyrate}}$$

Pour les même esters, les résultats obtenus par les auteurs dans ce travail pour l'eau — DMSO sont comparés avec les resultats obtenus dans d'autres solvants mixtes.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 66.067.16 : 546.212

STUDIU PRIVIND STABILIREA LIMITELOR DE APLICARE A PROCESULUI DE FILTRARE A APELOR PRIN SOLURI

I. CONSTANTINESCU, SZ. LÁNYI, IRINA CONSTANTINESCU
CRISTINA HAJDU*

Problema poluării solului, ca urmare a deversării apelor uzate de diverse proveniențe a devenit extrem de actuală pentru stabilirea măsurilor ce se impun a fi luate și pentru a se putea stabili limitele pînă la care solurile pot fi utilizate pentru a prelua cantitățile de poluanți contactate.

Lucrarea stabilește o metodologie pe baza unor modele matematice, care au condus la bune rezultate în experimentările practice.

Creșterea frecvenței fenomenelor de poluare a pînzelor acvifere situate la diverse adîncimi, cu diferite substanțe nocive de proveniență industrială, este o problemă de mare actualitate. Acest lucru se datorește în primul rînd creșterii vertiginoase a consumului de îngrășăminte chimice, insecto-fungicide, erbicide în agricultură. Levigarea acestora din stratul superficial de cultură al solului de către apele pluviale face posibilă pătrunderea lor în pînzele acvifere. O altă sursă de poluare a pînzelor acvifere o prezintă zona de epurare a apelor reziduale orășenești prin metoda răspîndirii lor pe soluri.

Experiența a demonstrat că apariția fenomenelor de poluare apare indiferent de adîncimea la care se află pînza acviferă, gradul de poluare fiind direct influențat de caracteristicile poluanților. Dintre cei mai periculoși sînt cei nobiodegradabili în majoritatea lor avînd un caracter ionic. Studierea migrației compușilor ionici în soluri s-a efectuat prin aplicarea legii lui Darcy, pentru filtrarea în medii poroase. Ori natura însăși a rocilor din sol face ca acesta să se comporte ca un schimbător de ioni cu proprietăți funcționale slabe. Proprietățile diferă în stratul superficial cultivat și în stratificația argiloasă din profunzime. Migrația unei specii ionice printr-un asemenea material se supune altor legi decît cele pur hidrodinamice, astfel încît considerarea fenomenului ca un simplu transport al unei soluții este eronată.

Manuscris primit la data de 1 iulie 1981

* Prof. dr. ing. ; Șef lucrări ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Asist. ing., Catedra Tehnologie anorganică.

Prezenta lucrare realizată pe baza unor studii întreprinse în cadrul laboratorului de Tehnologia îngrășămintelor minerale își propune să schițeze o teorie a transportului speciilor ionice atît în straturile poroase cît și în cele argiloase care să contribuie la elucidarea problemei poluării pînzelor acvifere subterane.

Au fost necesare emiterea unor ipoteze simplificatoare în sensul că stratul de sol este considerat ca o rocă cvasiomogenă, izotropă, avînd o capacitate de schimb ionic determinată. Percolarea apei prin sol are loc fără fenomene de umectare cu un debit uniform.

Transportul apei prin sol poate fi exprimat prin ecuațiile generale stabilite de Low exprimate într-o formă simplificată ca rezultat al aplicării metodei termodinamicii proceselor ireversibile.

Speciile ionice conținute în lichidul care percolează solul sînt uniform distribuite, la o concentrație mică față de capacitatea de schimb ionic al rocilor din sol. Între speciile ionice din soluție nu se produc interacțiuni.

Examinarea procesului s-a făcut prin metoda modelului cinetic și prin metoda termodinamicii proceselor ireversibile.

S-a folosit procedura lui Thomas pentru coloanele schimbătoare de ioni. Această procedură conduce la o ecuație diferențială a cărui mod de rezolvare este cunoscut.

Modelul fizico-chimic utilizat pentru scrierea ecuației diferențiale consideră un strat de rocă sedimentară relativ permeabilă, pentru care capacitatea de schimb ionic depinde de pH și de concentrația ionilor, în soluție. Ansamblul factorilor care determină proprietățile de schimb ionic le vom concretiza prin titulatura de „Complex Adsorbant" CA.

Considerînd poluantul conținut în apă care urmează să intre în interacțiune cu solul avînd o natură cationică „A ", procesul care are loc în prima fază poate fi redat de ecuația :

$$A^{n+} + n\,[CA]^- \rightarrow [A^{n+}.nCA^-] \tag{1}$$

al cărui echilibru se poate exprima prin ecuația Rothmund-Kornfeld.

Pentru această reacție heterogenă, bilanțul de materiale pentru un interval de timp „∂t", timp în care pe suprafața „S" se filtrează o cantitate de apă „$v\partial t$" este :

$$c_i.v.\partial t - \left(c_i + \frac{\partial c_i}{\partial x}.\partial x\right)v.\partial \imath - \alpha\frac{\partial c_i}{\partial t}.\mathrm{d}x\partial t - \frac{\partial q_i}{\partial t}.\mathrm{d}x.\mathrm{d}t = 0 \tag{2}$$

„c_i" fiind concentrația ionilor poluanți „i" în fază lichidă, „q_i" concentrația ionilor poluanți în fază solidă.

Prin simplificări și introducerea schimbului de variabile : $X = X = S\rho Z$ (masa de sol avînd greutatea volumetrică „ρ", aflată deasupra cotei „Z") și $Y = vt - \alpha x$ (volumul de lichid trecut cu o viteză volumetrică „v", într-un anumit timp prin solul de porozitate „α" la nivelul cotei „Z") se obține ecuația stării staționare :

$$\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial q_i}{\partial y} = 0 \tag{3}$$

care implică existența unei funcții „F" pentru care :

$$dF_i = q_i\,dx - c_i\,dy \tag{4}$$

integrala

$$\int_{x=0}^{\infty} dF_i = \int_{x=0}^{\infty} (q_i\,dx - c_i\,dy)$$

reprezintă cantitatea de ioni poluanți existenți într-un strat de grosime infinită care pot fi luați în considerație ca atare.

Un astfel de strat este reprezentat de zona mărginită la partea inferioară de pînza acviferă, volumul acestuia fiind suficient de mare față de cel al apei percolante.

Rezolvarea acestei integrale permite obținerea valorii cantității de ioni poluanți reținuți în stratul filtrant de sol și implicit a celor care pătrund pînă la pînza acviferă poluînd-o la un moment dat.

În consecință :

$$\frac{\partial F_i}{\partial x} = q_i - \frac{\partial F_i}{\partial y} = c_i \tag{6}$$

Pentru un sol prin care se realizează filtrarea, constituit din particule cu raza echivalentă medie „r_0", considerînd un profil linear al concentrației ionilor, pentru viteza de schimb ionic „vv", aplicînd legea lui Fick, se obține relația :

$$vv = \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3h}{r_0}(kc_i - q_i) = K_1 c_i - K_2 q_2 \tag{7}$$

unde „h" și „k" sînt constante pendinte de caracteristicile solului, $K_1 = k_1 a$, $K_2 = k_2 c_0$ (a — capacitatea de schimb a solului).

În cazul în care viteza de schimb ionic este o funcție explicită „c_i" și „q_i" ecuația care exprimă procesul devine :

$$vv = \frac{\partial q_i}{\partial t} = \Phi(c_i q_i) = \Phi\left(\frac{\partial F_i}{\partial x} \cdot \frac{\partial F_i}{\partial y}\right) =$$

$$= \frac{\partial q_i}{\partial t} + k_2 \frac{\partial F_i}{\partial x} + k_1 \frac{\partial F_j}{\partial y} \tag{8}$$

Folosind notațiile :

$$A = \frac{k_2}{v}, \quad B = \frac{k_1}{v} \tag{9}$$

şi condiţiile limită :

$$X = 0,\ Y > 0 \quad C_j = C_{j0}$$
$$X > 0,\ Y = 0 \quad q_j = 0 \tag{10}$$

(indicele „j" se referă la concentraţiile poluantului reţinut în urma filtrării în stratul de rocă, „j_0" fiind concentraţia la partea superioară a stratului filtrant) ecuaţia (8) are soluţia generală :

$$F(X, y) = e^{(Ay - Bx)}\ \psi(x, y) \tag{11}$$

Procesul poluării pînzei freatice apare în momentul în care ionul „i" conţinut iniţial în apa percolantă are o concentraţie mai mare decît posibilităţile de reţinere a stratului filtrant, aceasta fiind variabilă în imediata vecinătate a punctului pentru care :

$$k_1 c_j \simeq k_2 . q_j$$
$$c_j Y \simeq q_j . X \tag{12}$$

sau simplificînd şi considerînd că „v" este constant pe o perioadă mai lungă :

$$B.X = A\ .\ Y \tag{13}$$

Situaţiile care pot apare sînt :

a) Pentru cazul filtrării incipiente, cînd stratul de rocă nu este saturat cu ionul fertilizant :

$$AY < BX$$

$$\frac{C_j}{C_{j0}} \simeq \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\sqrt{Bx} - \sqrt{Ay})^2} \cdot \frac{\left(\frac{Bx}{Ay}\right)^{1/4}}{\sqrt{Bx} - \sqrt{Ay}} \tag{14}$$

b) Pentru cazul de echilibru al saturării stratului filtrant cu ionul fertilizant :

$$AY = Bx$$

$$\frac{C_j}{C_{j0}} \simeq \frac{1}{2} + -\frac{1}{4\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{v}}{(K_1 . K_2 . X . Y)^{1/4}} \tag{15}$$

c) Pentru cazul în care stratul filtrant a fost străpuns :

$$AY > BX$$

$$\frac{C_j}{C_{j0}} \simeq 1 - \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\sqrt{Ay} - \sqrt{Bx})^2} \frac{\left(\frac{Bx}{Ay}\right)^{1/4}}{\sqrt{Ay} - \sqrt{Bx}} \tag{16}$$

Pentru aceste situaţii limită cunoscînd K_1, K_2, pentru filtrarea dată, pentru concentraţiile date ale poluantului pentru un sol dat, se poate calcula dacă ionul poluant este reţinut în urma procesului de filtrare sau va polua pînza acvifera.

Verificarea experimentală a relaţiilor stabilite au dus la concluzia că aprecierea oportunităţii procedeului filtrării prin soluri a apelor uzate, fără a prezenta un real pericol pentru pînzele acvifere, se poate face după o analiză litologică a subsolului, completată cu o determinare a capacităţii de schimb ionic a solului. Numai cunoaşterea în amănunt a caracteristicilor solului permite stabilirea judicioasă a limitelor pentru diferitele terenuri în care să se realizeze deversarea apelor poluate.

BIBLIOGRAFIE

1. *Amphlett C. B.*, J. Inorg. Nucl. Chem. ; nr. **2**, 403 (1956)
2. *Boyd C. E., Adamson A. W.*, J. AM. Chem. Soc. ; nr. **69**, 2836–48 (1967)
3. *Gapon E. N.* Jurnal organiceski himii nr. **3**, 144 (1943)
4. *Constantinescu I.*, Revista de ştiinţă a solului, nr. 3 (1969)
5. *Ionescu T., Constantinescu I.*, Revista Societăţii de Fizică şi Chimie (Seria A), nr. 6 (1969)
6. *Low P. F.*, Soil Sci., nr. 2, vol. **71**, 409 (1951)
7. *Low P. F., Deming J. M.*, Soil Sci., nr. 4, vol. **75**, 187, (1953)
8. *Rothmund V., Kornfeld G.*, Z. Anorg. Chem., **103**, 1921 (1918)
9. *Thomas H. C., Faucher J. A.*, J. Chem. Phis., nr. **20**, 157 (1952)
10. *Thomas H. C., Faucher J. A.*, J. Chem. Phis. nr. **22**, 258, (1954)

Study of the Restricted Applicability of Soil Filtering Process to Ion Polluted Waters

The problem of the soil pollution because of the overfall of the waste waters from different places is extremly topical in order to establish the measurements imposed and in order to establish the limits for which the soils can be used to take the quantities of the polluants.

The article establishes a new method based on mathematical models which lead to good results in experiments.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 542. 943
661- 3

ASPECTE CATALITICE ÎN PROCESELE DE OXIDARE A n-ALCANILOR

R. AVRAM, M. TRIFAN, L. PAPAHAGI*

S-a studiat oxidarea *n*-alcanilor în prezenţa unor catalizatori pe bază de Co :K, Mn :K şi Cr :K. Oxidarea s-a făcut în fază lichidă cu aer şi s-a urmărit dinamica acumulării peroxizilor şi acizilor. Pentru stabilirea locului de rupere a carbocatenei s-a determinat compoziţia acizilor monocarboxilici.

Introducere

Obţinerea acizilor graşi sintetici prin metoda oxidării parafinelor a intrat în practica industrială începînd cu anul 1942.

În ţara noastră această problemă a fost abordată de profesorul I. Drimuş care a iniţiat şi coordonat o serie de cercetări care au permis în 1952 să se construiască şi să intre în funcţiune o fabrică de acizi graşi sintetici, obţinuţi prin oxidarea parafinelor, pe bază de proces tehnologic şi proiect românesc [1].

În cadrul disciplinei de Tehnologie chimică organică s-au efectuat studii şi cercetări privind oxidarea n-alcanilor în vederea obţinerii unor randamente cît mai mari de acizi utilizînd diferite sisteme catalitice [2—10].

În vederea valorificării unor fracţiuni disponibile, cercetările au fost extinse şi asupra amestecurilor de n-alcani cu lanţ hidrocarbonat mai scurt decît al materiei prime utilizate în mod curent.

În prezenta lucrare s-a studiat influenţa amestecurilor de naftenaţi de Co : K, Mn : K şi Cr : K în oxidarea selectivă a n-alcanilor.

Partea experimentală

Determinările au fost făcute într-un reactor încălzit electric şi termoreglat prevăzut cu o placă poroasă prin care s-a barbotat agentul de oxidare. S-au supus oxidării n-hexadecan de 98,5% puritate şi un amestec de n-alcani a cărui compoziţie este dată în tabelul 1.

Manuscris primit la data de 30 iulie 1981.
* Conf. dr. ing., Dr. ing., Şef lucrări dr. ing., Catedra Chimie Organică

Tabelul 1

Compoziția materiei prime

n-alcan	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	C_{21}	C_{22}	C_{23}
%	1,68	6,12	30,8	18,6	17,3	15,6	7,5	2,5

Oxidările s-au realizat în următoarele condiții :
— debit de aer 1/h, 25 ;
— temperatură, °C, 130 ;
— catalizatori Co : K, Mn : K, Cr ; K în raport molar 1 :1 și în proporție de 1% față de hidrocarbură.

Oxidările au fost conduse pînă la atingerea unor conversii de circa 30%.

În timpul oxidării s-a urmărit dinamica acumulării compușilor peroxidici și a acizilor, iar în final au fost determinați global compușii cu grupări carbonil, hidroxil și esterii.

Pentru stabilirea compoziției acizilor monocarboxilici separați din masa de reacție aceștia au fost analizați cromatografic.

Rezultate

Acumularea compușilor peroxidici și a acizilor este prezentată în figurile 1 și 2.

Din datele prezentate în fig. 1 se constată că acumularea maximă de peroxizi în cazul amestecului de n-alcani se realizează într-un timp mult mai scurt decît în cazul n-hexadecanului.

Atingerea indicelui de aciditate de 70 mg KOH/g are loc după 16 ore de oxidare cu excepția catalizatorului Cr : K, unde timpul este mai scurt (fig. 2). Se constată că viteza mai mică de acumulare a peroxizilor în cazul

Repartiția acizilor monocarboxilic

Hidrocarbura	Catalizator	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
$C_{16}-C_{23}$	Co :K	2,22	3,25	6,53	10,18	10,20	11,43	12,63
$C_{16}-C_{23}$	Mn :K	3,48	5,78	8,4	10,2	10,9	11,8	11,1
$C_{11}-C_{23}$	Cr :K	2,35	3,9	6,9	7,8	8,5	9,5	9,6
n-hexadecan	Mn :K	—	2,74	9,33	13,71	15,9	15,8	13,89

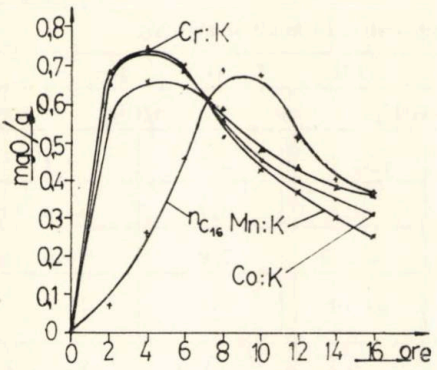


Fig. 1

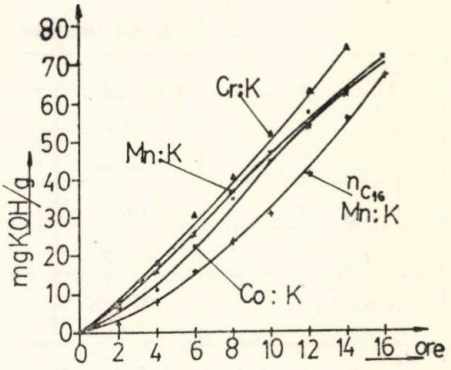


Fig. 2

oxidării n-hexadecanului conduce la o întîrziere în formarea și acumularea de compuși acizi; presupunem că această întîrziere în formarea și acumularea compușilor peroxidici și acizi se datorează parțial lungimii mai mici a catenei n-hexadecanului față de lungimea catenelor de hidrocarburi din amestecul de n-alcani.

Esterii se formează în cantitatea cea mai mare cînd se utilizează Mn :K (tabelul 2).

Acumulare mai mare de compuși cu grupări carbonil și hidroxil a avut loc cînd s-a folosit catalizatorii de Mn :K și respectiv Cr :K (tabelul 2).

Pe baza cromatogramelor au fost calculate procentele molare ale acizilor monocarboxilici separați din masa de reacție (tabelul 3).

Datele de literatură arată că în cazul oxidărilor termice sau catalitice monometalice ruperile carbocatenelor liniare în procesul de oxidare au loc preponderent spre mijloc (11, 12): conform acestor indicații, din amestecul supus oxidării în lucrarea de față, acizii cu 8, 9, 10 atomi de carbon în moleculă ar trebui să fie majoritari.

Tabelul 2.

rezultați în urma oxidării

C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}
12,85	8,27	9,14	6,95	4,27	1,07	1,01	—	—
10,9	9,7	7,3	4,8	2,8	2,1	0,8	—	—
9,8	10,6	9,7	7,5	5,7	2,8	2,5	1,2	1,65
9,75	8,6	4,66	3,9	1,72	—	—	—	—

Tabelul 3

Valorile finale ale indicilor de aciditate ester, carbonil și hidroxil

Hidrocaburra	Catalizator	I A	I E	I OH	I Co
		mg KOH/g		mgO/g	
$C_{11} - C_{1123}$	Co :K	70	26,4	5,7	8,4
$C_{11} - C_{23}$	Mn :K	70,4	82,2	3,7	15,6
$C_{44} - C_{23}$	Cr :K	74,2	36,02	7,9	6,6
n-hexadecan	Mn :K	68,6	44,0	3,6	11,2

Datele din tabelul 3 arată că în cazul sistemelor catalitice abordate acizii preponderenți se află în domeniile C_2-C_{14} pentru Co : K, C_8-C_{13} pentru Mn : K și C_8-C_{15} pentru Cr : K.

În cazul oxidărilor în prezența sistemului catalitic Cr : K se obțin acizi cu greutate moleculară mai mare decît în celelalte cazuri (tabelul 3).

Concluzii

Oxidarea n-alcanilor în prezența unor catalizatori pe bază de Co : K, Mn :K și Cr :K arată că :

1 — viteza cea mai mare de acumulare a acizilor se obține cînd se utilizează catalizatorul Cr : K ;

2 — pornind de la un amestec de n-alcani mai ușor decît cel utilizat în mod curent la oxidare, fracția de acizi $C_{10}-C_{18}$ (mult solicitată) se obține în cantități apreciabile în prezența sistemelor catalitice Co : K și Cr : K (67,62% și respectiv 67,7%).

BIBLIOGRAFIE

1. *I. Drimuș*, Rev. Chim., 27, 1952.
2. *I. Drimuș*, Studii și cercetări chimice. Acad., R.P.R. 7, 1959.
3. *I. Drimuș, A. Măcelaru, Th. Spindler, I. Ionescu, V. Poleacov*, Bul. Inst. Politehnic București, 29, 1967.
4. *I. Drimuș, A. Lupu*, Rev. Roumaine chim., 17, 8, 1972.
5. *I. Drimuș, C. Florescu*, Rev. chimie, 24, 1973.
6. *I. Drimuș, L. Papahagi*, Rev. Roumaine chim, 20, 7, 1975.
7. *I. Drimuș L. Papahagi*, Rev. Roumaine chim., 23, 2, 1978.
8. *L. Papahagi, M. Trifan, R. Avram*, Bul. Inst. Politehnic București, 61, 2, 1979.
9. *R. Avram, M. Trifan, L. Papahagi*, Rev. de chimie, 32, 5, 1981.
10. *R. Avram, L. Papahagi, M. Trifan*, Rev. de chimie 32, 6, 1981.
11. *A. Grün, E. Ulbrich*, Z. Ang. Chem., 36, 125 (1923).
12. *H. Prükner*, chem. Tech., 5, 193, 1952.

Catalytical Effects in n-Alkanes Oxidation

n-Alkanes oxidation in the presence of some catalyst based on Co : K, Mn : K and Cr : K was studied.

The oxidation occured in liquid phase with air and the dynamics of peroxides and acids accumulation was observed.

On the basis of the monocarboxylic acid composition it was established where the hydrocarbonate chain of *n*-alkanes was broken.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 547.513

CERCETĂRI ÎN SERIA CICLOBUTANULUI, LIII[1] UN NOU SISTEM POLICICLIC CU INELE CICLOBUTANICE: BENZO-[c]-*anti*-TETRACICLO [4.4.1.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$] UNDECA-3.8-DIENA

I. G. DINULESCU, AURELIA GHENCIULESCU, L. ENESCU, EMILIA OLTEANU, MARGARETA AVRAM*

Se descrie sinteza hidrocarburii din titlu (**3**) pornind de la produșii de ciclopropanare ai *endo*-benzo-ciclobutenonorbornenei. Reducerea esterului **5** cu hidrură de litiu-aluminiu conduce la alcoolul **6** prin a cărui oxidare cu CrO_3 piridină se obține anhidrida **7**; tosilhidrazona sa (**8**), tratată cu etoxid de sodiu la temperatură ridicată, suferă lărgire de ciclu dînd **3**. Se descriu proprietățile spectrale ale hidrocarburii **3**.

În lucrări anterioare privind transpozițiile de schelet ale sistemelor policiclice cu inele ciclobutanice s-au studiat reacțiile de adiții de electrofili la *endo* **1** și *exo* **2** benzociclobutenonorbornenă (2,3).

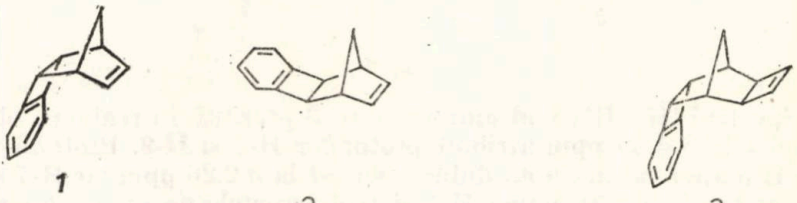


Fig. 1

În continuare a apărut interesant studiul sistemelor benzociclobutenonorbornenice anelate cu un inel ciclobutenic. În această notă prezentăm sinteza benzo[c]-*anti*-tetraciclo[4.4.1.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$]undeca-3.8-dienei(**3**).

Sinteza hidrocarburii **3** s-a realizat pornind de la produșii de ciclopropanare a *endo*-benzociclobutenonorbornenei cu ester diazoacetic

Manuscris primit la data de 1 octombrie 1981

* Dr. ing.; Conf. dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Ing.; Prof. dr. doc. ing.: Catedra Chimie organică.

(**4** şi **5**) (4 a). Diastereoizomerul **4** a fost izomerizat în **5** prin încălzire cu etoxid de sodiu (4). Reducerea lui **5** cu hidrură de litiu-alumuniu, în soluţie, eterică, a condus la alcoolul **6** (67%) (ν_{OH} 3625 cm^{-1}). Prin oxidarea alcoolului **6** cu complex CrO_3. piridină în soluţie de clorură de metilen (5) s-a obţinut aldehida **7**(80%) ($\nu_{C=O}$1740cm^{-1}). Reacţia lui **7** cu cantităţi stoechiometrice de *p*-toluensulfonilhidrazină, în soluţie de cloroform, a condus la toluensulfonilhidrazona **8** (83%) (p.t.112°). Tratarea lui **8** cu metoxid de sodiu în exces, în soluţie de diglim, şi încălzirea amestecului de reacţie 2 ore la 130°, în atmosferă inertă, a condus după prelucrare la hidrocarbura **3**.

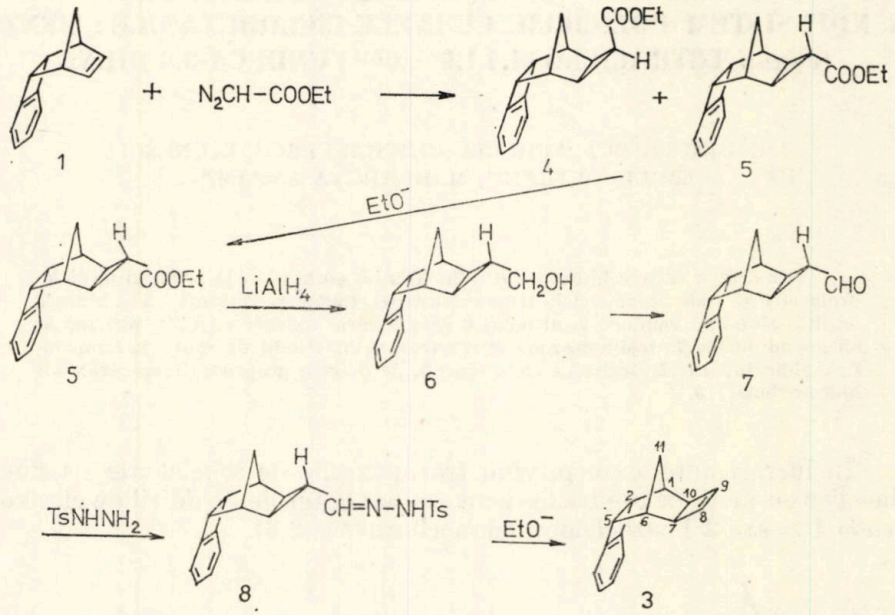


Fig. 2

Spectrul ^1H—RMN al hidrocarburii **3** prezintă în regiunea olefinică un singlet la δ 5.65 ppm atribuit protonilor H-8 şi H-9. Protonii terţiari H-2 şi H-5 apar ca un dublu dublet centrat la δ 2.20 ppm iar H-7 şi H-10 ca un singlet la δ 2.38 ppm; H-1 şi H-6, capetele de punte, apar ca un multiplet la δ 2.03—2.18 ppm, suprapus peste semnalul protonului H-11-*anti*. Protonul H-11-*sin*, ecranat de vecinătatea dublei legături, apare ca un multiplet cuprins între 1.50—1.56 ppm. Protonii aromatici formează un sistem A_2B_2, centrat la δ 6.96 ppm. Studiul comportării hidrocarburii **3** la termoliză sau la adiţii electrofile este în curs.

Partea experimentală

Spectrele RMN au fost determinate cu un spectrofotometru Varian A-60A de dr. F. Chiraleu (TMS ca standard intern). Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR-20-Jena.

exo-8-Hidroximetil-benzo [c]-*anti*-tetraciclo [4.3.1.$0^{2,5}$.$0^{7,9}$]deca-3-enă (**6**)

1,25g (4,9 mmoli) ester **5** în 60 ml eter se refluxează cu 1g hidrură de litiu-aluminiu. După prelucrare se obţin 0,7 g (67%) alcool **6**, ulei necristalizabil.

Spectru IR (CCl_4) : ν_{OH} 3625 cm^{-1}

$C_{15}H_{16}O$ (212,9) Calc : C, 84.86 ; H, 7.60

Găsit : C, 84.40 ; H, 7.99

Benzo[c]-*anti*-tetraciclo[4.3.1.$0^{2,5}$.$0^{7,9}$]deca-3-enă-*exo*-8-carboxaldehidă (**7**)

Într-o suspensie de 0,6 g anhidridă cromică anhidră în 25 ml clorură de metilen anhidră se adaugă, la rece, 0,8 ml piridină anhidră ; se agită 30 minute. În soluţia de complex CrO_3. piridină se adaugă 0,25 g (1,17 mmoli) alcool **6** în 10 ml clorură de metilen şi amestecul se agită 20 minute la temperatura camerei. După prelucrare obişnuită şi cromatografiere pe alumină cu eter, ca eluent, se obţin 0,20 g (80%) aldehidă **7**.

Spectrul IR (CCl_4) : ν_{CO} 1740 cm^{-1}

p-Toluensulfonilhidrazona **8**

0,20 g (0,95 mmoli) aldehidă **7** în 5 ml cloroform se tratează cu 0.17 g (0,95 mmoli) *p*-toluensulfonilhidrazină şi 0.5 g sulfat de sodiu. Amestecul se păstrează 48 ore în frigider. După filtrarea soluţiei şi evaporare la sec se obţine un reziduu care cristalizează la macerare cu eter ; se obţin 0,30 g (83%) *p*-toluensulfonilhidrazonă **8**, p.t. 112°.

$C_{22}H_{22}N_2O_2S$ (378.5) Calc. : N, 7.40 Găsit : N, 7.75

Benzo [c]-*anti*-tetraciclo [4.4.1.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$] undeca-3,8-diena (**3**)

0.2 g sodiu în 10 ml metanol şi 10 ml diglim se încălzesc la 130° pînă la îndepărtarea completă a metanolului. Se adaugă 0.4 g (1.05 mmoli) **8** şi amestecul se încălzeşte, în atmosferă inertă, 2 ore la 130°. După prelucrare obişnuită se obţin 0.1 g (49%) hidrocarbură **3**.

Spectru NMR (CCl_4, δ, ppm) 5.65 (s, 2H, H-8, H-9), 2.20 (dd, 2H, H-2, H-5), 2,38 (s, 2H, H-7, H-10), 2.03 — 2.18 (m, 3H, H-1), H-6, H-11-*anti*), 1. 50—1.56 (m, 1H, H-11-*sin*), 6.96 (un sistem A_2B_2, 4H aromatici).

BIBLIOGRAFIE

1. *I. G. Dinulescu, I. Pogany, A. Dumitriu, E. G. Georgescu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim. **25**, 969 (1980).
2. *M. Avram, I. Pogany, F. Badea, I. G. Dinulescu, C. D. Nenițescu*, Tetrahedron Letters, *1969*, 3851 ; Rev. Roumaine Chim., **15**, 1207 (1970).
3. *I. G. Dinulescu, H. L. Prasad, L. Enescu, A. Ghenciulescu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim., **24**, 833 (1979) ; b) *L. Enescu, H. L. Prasad, I. G. Dinulescu, A. Ghenciulescu, F. Chiraleu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim., **24**, 999 (1979) ; c) *A. Ghenciulescu, I. G. Dinulescu, H. L. Prasad, L. Enescu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim., 24, 1159 (1979) ; d) *L. Enescu, H. L. Prasad, N. Ştefan, I. G. Dinulescu, A. Ghenciulescu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim., 25, 535 (1980).

4. *A. Ghenciulescu, L. Enescu, H. L. Prasad, F. Chiraleu, I. G. Dinulescu, M. Avram*, Rev. Roumaine Chim., **23**, 1441 (1978); b) *I. G. Dinulescu, L. Enescu, A. Ghenciulescu, M. Avram*, J. Chem. Research (S), *1978*, 456.
5. *J. C. Collins, W. W. Hess*, Org. Synth., 52, 5 (1972); b) R. W. Ratcliffe, Org. Synth., **55**, 84 (1975).

Investigations in the Cyclobutane Series, LIII[1] A New Polycylic System with Cyclobutane Rings: Benzo [e] -anti-tetracyclo [4.4.1.$0^{2,5}$.$0^{7,10}$] undeca-3.8-diene

The synthesis of the title hydrocarbon **(3)**, starting from the cyclopropanation products of *endo*-benzocyclobutenonorbornene, is described. By reduction of **5** with lithium-aluminium hydride and oxidation of the alcohol **6** thus formed with CrO_3 pyridine, the aldehide **7** is obtained; its *p*-toluenesulphonylhydrazone **(8)**, treated with sodium ethoxide at high temperature, undergoes a ring enlargement, yielding **3**. The ^{1}H-NMR spectral properties of **3** are described.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 547. 582. 4
66.091/.095

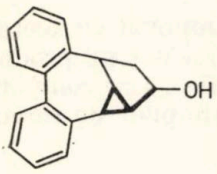
SINTEZE ȘI SOLVOLIZE ALE UNOR DERIVAȚI DIBENZO [b, d] BICICLO [5.1.0] OCTA-2,4-DIENICI

M. BANCIU*), M. ELIAN**), PHAN LE THUY*), LIGIA STĂNESCU**),
ECATERINA CIORĂNESCU *)

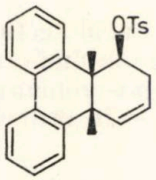
Se descrie sinteza *endo* și *exo*-8-hidroximetil-dibenzo [*b, d*] biciclo [5.1.0] octa-2,4-dienei (**6**-*endo*, , **6**-*exo*) precum și a *exo*-8-clorometil-dibenzo [*b, d*] biciclo [5.1.0] octa-2,4-dienei (**7**-*exo*) pornind de la dibenzo [*a, c*] ciclohepta-1,3,6-trienă (**4**). Acetoliza compusului **7**-*exo* decurge cu transpoziție și conduce în majoritate la 9-clorometil-10-vinil,-9,10-dihidrofenantren (**9**) și 6-vinil-5H-6,7-dihidro-dibenzo [*a, c*] ciclohepten-5-il-acetat (**8**).

Structura cationului ciclopropilcarbinil care apare în cursul reacțiilor solvolitice, precum și transpozițiile pe care acest cation le poate suferi formează un capitol important al chimiei ionilor de carboniu. Reacțiile compușilor biciclici sau policiclici care conțin ca parte componentă un rest ciclopropilcarbinilic sînt puternic dependente de configurația grupei ionizabile și de geometria întregului sistem, putînd să aducă noi informații asupra naturii intermediarilor [1].

Într-o lucrare anterioară [2] s-a arătat că acidoliza dibenzo [*c, e*] triciclo [5.3.0.$0^{2,10}$] deca-3,5,-dien-9-olului (**1**) dă naștere, printr-o transpoziție concertată, unui compus cu schelet tetrahidrotrifenilenic (**2**).

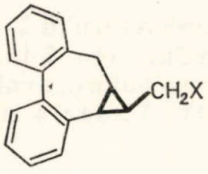


1

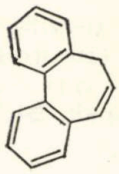


Ts=p-CH_3-C_6H_4-SO_2-.

2



3

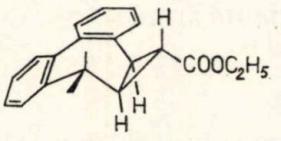


4

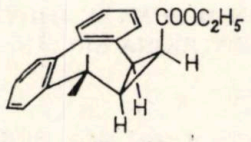
Manuscris primit la data de 1 octombrie 1981
*) Conf. dr. ing.; Dr. ing.; Prof. dr., Catedra Chimie organică.
**) Dr. ing.; Chim., Centrul de Chimie organică, ICECHIM

Ţinînd seama de ale de mai sus a apărut interesantă studierea reacţiilor cationice ale sistemului ciclopropilcarbinilic înrudit, **3**, reacţii prezentate în această lucrare.

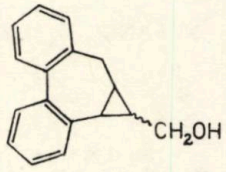
Adiţia esterului diazoacetic la dibenzo [*a*, *c*] ciclohepta-1,3,6-trienă (**4**) [3] a dus la un amestec format, conform analizei gaz-cromatografice, din doi compuşi în raport 75% : 25%. Prin analiza spectrală IR (ν_{CO} = = 1720 cm^{-1}) şi ^{1}H-RMN ($\delta_H$cicloalif. = 1,5—3,2 ppm) s-a stabilit că cei doi compuşi sînt izomerii *exo* respectiv *endo* ai esterului **5**. Atribuirea configuraţiilor s-a făcut pe baza semnalelor ^{1}H-RMN ale grupei etil. Aceste rezultate sînt în conformitate cu date de literatură [4] care arată că adiţia esterului diazoacetic la alchene ciclice decurge stereoselectiv *exo*.



5-exo



5-endo

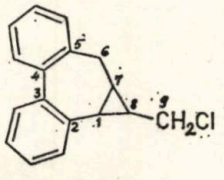


6(exo,endo)

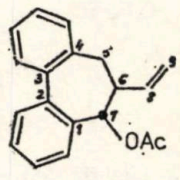
Reducerea cu $LiAlH_4$ a dat cei doi alcooli corespunzători **6** (η = = 96%; ν_{OH} = 3200—3550 şi 3625 cm^{-1}; $\delta_H$cicloalif. = 1,1—2,0 ppm) raportul izomerilor *exo*/*endo* rămînînd acelaşi (3 : 1).

La tratarea amestecului de alcooli cu *p*-toluensulfoclorură a rezultat, după recristalizarea din etanol, un compus cristalizat unitar (p.t. 104°C). Analiza elementară (calc. Cl—14,0; găsit Cl—14,38%) şi spectrul ^{1}H—RMN ($CDCl_3$; δ ppm) : 1,2—2,1 (m, 3H, H^1, H^7, H^8); 2,3 (dd , 1H, H^6, J = 12,5; 11); 3,06 (dd, 1H, $H^{6'}$, J = 12,5; 5); 3,40 (dd, 1H, H^9, J = = 12; 8,5); 3,8 (dd, 1H, $H^{9'}$, J = 12; 6,5) şi 7,2—7,8 (m, 8 H, H_{arom}), sînt în acord cu structura *exo*-8-clorometil-dibenzo [*b*, *d*] biciclo [5.1.0] octa-2,4-dienei (**7**-*exo*) (realizîndu-se astfel totodată o separare de izomerul *endo* mai solubil). Formarea de compuşi cloruraţi la tratarea alcoolilor primari cu *p*-toluensulfoclorură în piridină este menţionată în literatură [5].

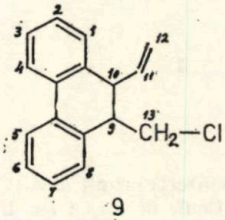
Acetoliza clorderivatului **7**-*exo* în acid acetic tamponat cu acetat de sodiu (10 ore la reflux, cca 7 timpi de înjumătăţire) a dat un produs de reacţie care conţine, conform analizei gaz-cromatografice, şase componenţi principali (24,5; 41; 7; 14; 4 şi 5% — în ordinea timpilor de retenţie).



7-exo



8

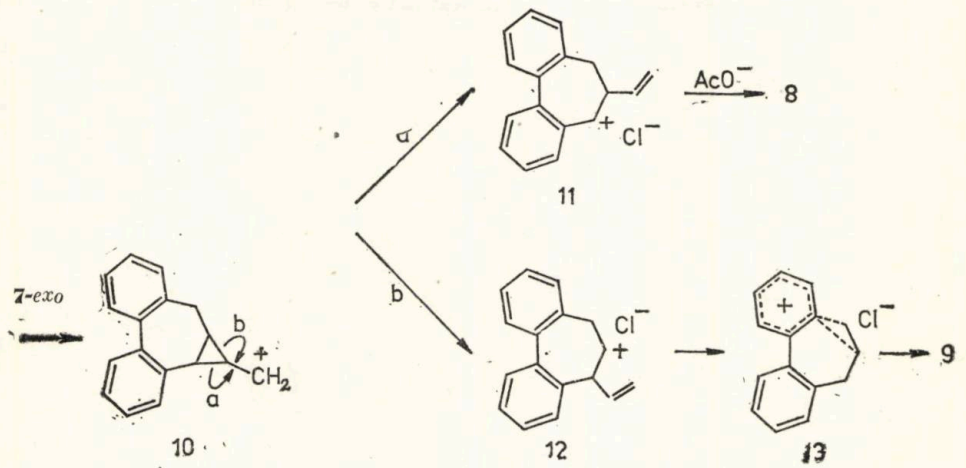


9

Cei doi componenţi majori au fost separaţi gaz-cromatografic şi analizaţi spectral. Componentul format în proporţie de 41% — ulei incolor — s-a dovedit a fi *trans*-6-vinil-5H-6,7-dihidro-dibenzo [*a*, *c*] ciclohepten-5-il-acetatul (**8**) (IR-$\nu_{CO} = 1745$ cm^{-1}; UV — $\lambda_{max}^{EtOH} = 249{,}5$ nm; ^{1}H-RMN $\delta_{CDCl_3}^{ppm}$: 1,97 (s, 3H, CH_3CO); 2,42—3,2 (m, 3H, H^5, $H^{5'}$, H^6); 5,10 (dd, 1H, H^9, J = 2; 10); 5,15 (dd, 1H, $H^{9'}$, J = 2; 17,5); 5,45 (d, 1H, H^7, J = 8,7); 5,95 (m, 1H, H^8, J = 17,5; 10; 8); 7,2—7,5 (m, 8H, H_{arom}).

Celălalt component — ulei incolor — este 9-clorometil-10-vinil-, 9,10-dihidrofenantrenul (**9**) (UV — $\lambda_{max}^{EtOH} = 265$; 298,5 nm; ^{1}H—RMN*) $\delta_{CDCl_3}^{ppm}$: 3,35 (m, 1H, H^{10}): 3,8—4,1 (m, 3H, H^{13}, H^9); 5,20 (dd, 1H, H^{12}, J = = 2,5; 9); 5,30 (dd, 1H, $H^{12'}$, J = 2,5; 17); 5,95 (m, 1H, H^{11}, J = = 9; 9; 17); 7,35 (m, 6H, $H^{1,2,3,6,7,8}$); 7,8—8,0 (m, 2H, $H^{4,5}$).

O cale de raţionalizare a rezultatelor solvolizei este prezentată în schema de mai jos. Ambii produşi **8** şi **9** rezultă prin deschiderea inelului ciclopropanic din **7**-*exo*.



Această deschidere poate avea loc pe două căi, *a* şi *b*, generînd cationul **11** (homoalilic-benzilic, relativ stabil) din care rezultă **8**, respectiv cationul **12** (homoalilic) a cărui îngustare de ciclu urmată de revenire covalentă în perechi de ioni, conduce în clorderivatul **9**. Calea *b* de reacţie este asemănătoare cu cea observată la transpoziţia alcoolului **1** în compusul tetrahidrotrifenilenic **2**. [2].

Dovezi suplimentare în sprijinul mecanismului vor fi aduse într-o lucrare ulterioară.

BIBLIOGRAFIE

1. a) *H. G. Richey*, „Carbonium Ions", vol. 3, G. A. Olah şi P. v. R. Schleyer, Wiley, Interscience, New York, 1972, p. 1201; b) *K. B. Wiberg, B. A. Hess, A. J. Ashe ibid*, p. 1295.

*) Spectrele RMN au fost efectuate de dr. ing. C. Drăghici căruia autorii îi aduc mulţumiri.

2. *M. Banciu, Phan Le Thuy, M. Elian, C. Drăghici, E. Ciorănescu,* Rev. Roumaine Chim., **26,** 1115 (1981).
3. *H. Lettré,* Angew. Chem., **59,**219 (1947); *J. W. Cook, G. T. Dickson, J. D. Loudon,* J. Chem. Soc., **1947,** 746
4. *R. A. Moss,* ,,Steric Selectivity in the Addition of Carbenes to Olefines'' în ,,Selective Organic Transformation'', editor B. S. Thyagarayan, Wiley, Interscience, New York, 1970, vol. 1, p. 35.
5. *R. T. Blickenstoff, F. C. Chang,* J. Amer. Chem. Soc., **80,** 2726 (1958).

Syntheses and Solvolyses of Some Dibenzo [*b,d*] bicyclo [5.1.0] octa-2-4-dienes

Synthesis of *endo* and *exo*-8-hydroxymethyl-dibenzo [*b, d*] bicyclo [5.1.0] octa-2,4-dienes (**6**-*endo*, **6**-*exo*) as well as of 8-chloromethyl-dibenzo [*b, d*] bicyclo [5.1.0] octa-2,4-diene (**7**-*exo*) starting from dibenzo [*a,c*]cycloheptа-1,3,6-triene (**4**) is described. The acetolysis of **7**-*exo* proceeds with rearrangement giving rise mainly to 9-chloromethyl-10-vinyl-9,10-dihydrophenanthrene (**9**) and 6-vinyl-5H-6,7-dihydro-dibenzo [*a, c*] cyclohepten-5-yl-acetate (**8**).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 541.128 : 547.262 : 546.289

STUDIUL CINETIC AL CHEMOSORBȚIEI ȘI DEHIDROGENĂRII CATALITICE A ALCOOLULUI ETILIC PE PELICULE DE GERMANIU NESTABILIZATE.

M. MOLDOVEANU, D. FĂTU, E. SEGAL*

În lucrare se prezintă unele proprietăți chemosorbtive și catalitice ale peliculelor subțiri de germaniu în raport cu etanolul.

Însușirile chemosorbtive și catalitice ale germaniului au constituit obiectul a numeroase studii. Astfel, s-au cercetat chemosorbția hidrogenului (1), a oxigenului (2), a apei (3), a amoniacului (4), a hidrazinei (5), a unor substanțe organice (6), dehidrogenarea catalitică a alcoolilor (7), descompunerea hidrazinei (5, 8), descompunerea germaniului (9), precum și schimbul orto-parahidrogen (10), ca și schimbul izotopic hidrogen — deuteriu (1). Interesul arătat acestor studii este justificat, pe de o parte, de faptul că germaniul nu prezintă nivele „d" libere, iar, pe de altă parte, de faptul că germaniul este un semiconductor constituit dintr-un singur element, fără defecte de stoechiometrie. Prin aceasta germaniul se deosebește de alți catalizatori redox a căror activitate catalitică este condiționată de existența găurilor în banda d, sau prezența unor defecte datorite abaterii compoziției de la proporția stoechiometrică.

În prezenta lucrare s-a studiat chemosorbția alcoolului etilic pe pelicule subțiri de germaniu depuse în vid, prin metoda variației rezistenței electrice a peliculei. Concomitent s-a studiat cinetica dehidrogenării catalitice a alcoolului prin metoda variației presiunii în sistem.

Partea experimentală

Alcoolul etilic folosit a fost de puritate $\geqslant 99{,}5\%$, iar germaniul folosit pentru evaporare a fost monocristalin pur. Instalația a fost descrisă într-o lucrare anterioară (5).

La o presiune de circa 10^{-5} torr s-a depus pe pereții reactorului și pe celula de măsură a rezistenței o peliculă subțire de germaniu. După

Manuscris primit la data de 11 mai 1981
* Student an V, Facultatea de Tehnologie Chimică; Șef lucrări dr.; Prof. Dr. Doc., Catedra Chimie fizică.

depunere reactorul a fost încălzit la 300°C, timp de 10—15 minute, la o presiune de 10^{-5} torr pentru stabilizarea peliculei. Condițiile de stabilizare de mai sus nu sînt suficiente (11), pentru o stabilizare completă prin recristalizarea peliculei, pelicula rămînînd amorfă, fapt dovedit prin difractometrie de raze X. S-a lucrat la presiuni inițiale ale alcoolului de 10—15 torr și la temperaturi de 220—290°C. Experiențele s-au efectuat pe mai multe pelicule cu rezistențele inițiale cuprinse între 2 și 500 kΩ.

Rezultate și discuții

Potrivit curbelor prezentate în figura 1 variația rezistenței are loc într-un timp mult mai scurt decît variația presiunii. Aceasta duce la concluzia că procesul catalitic nu este controlat de adsorbție. Pentru prima experiență efectuată pe fiecare peliculă în parte s-a constatat o scădere a rezistenței cu 3—5% iar pentru experiențele ulterioare o creștere a rezistenței cu 10—20%, creștere care scade în valoare absolută pe măsură ce pe pelicula respectivă s-au efectuat mai multe experiențe. S-a arătat(12), că peliculele de germaniu obținute prin evaporare în vid au o conducție de tip p. Probabil că la experiențele făcute pe pelicule proaspete chemosorbția oxigenului (care n-a putut fi înlăturat la 10^{-5} torr) sub formă anio-

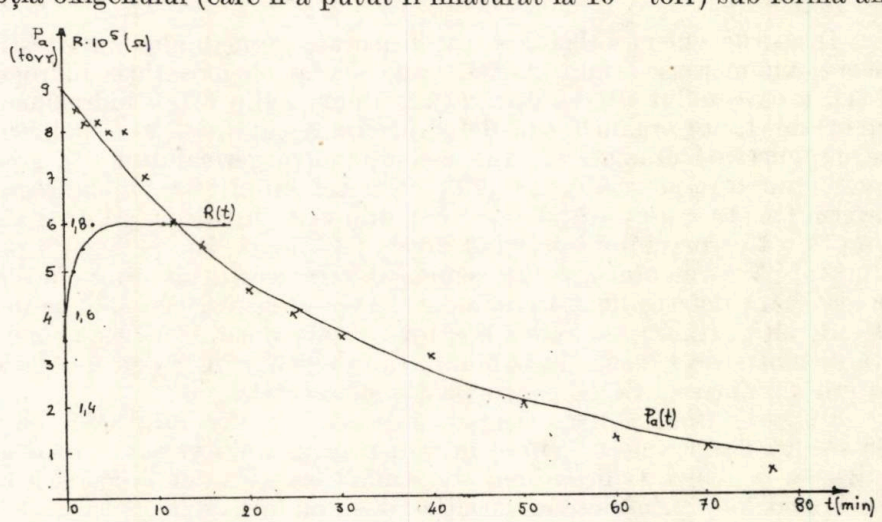


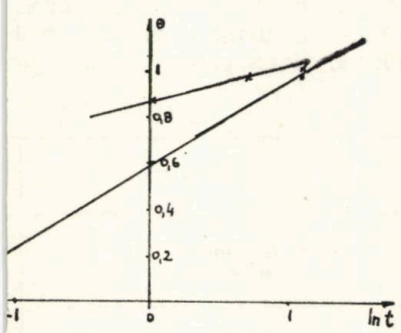
Fig. 1. Dependența de timp a rezistenței peliculei și a presiunii parțiale a alcoolului.

nică, cît și cea a radicalului $CH_3—CH_2—O$ — sub formă de ion alcoxid ($CH_3—CH_3—O^-$) duce la localizarea electronilor liberi din rețeaua germaniului, deci la creșterea conducției de tip p, implicit deci la scăderea rezistenței. În timpul degazării pentru următoarea experiență probabil că aceste forme chemosorbite reacționează cu suprafața modificîndu-i caracterul conducției din p în n astfel că adsorbția ulterioară de alcool ca alcoxid duce la creșterea rezistenței. S-a constatat că aceste creșteri ale rezistenței verifică legea Roghinski, Zeldovici, Elovici (R.Z.E.).

$$\theta = a \ln (t + t_0) + c,$$

unde a, t_0 și c sînt constante (figura 2). Gradul de acoperire θ a fost calculat cu relația :

$$\theta = \frac{R - R_0}{R_\infty - R_0}$$



g. 2. Dependența gradului de acoperire logaritmul timpului pentru două pelicule.

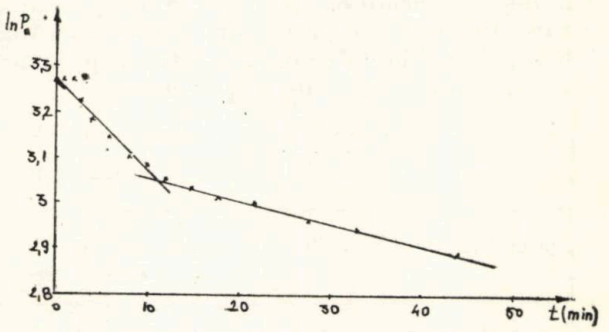


Fig. 3. Dependența de timp a logaritmului presiunii parțiale a etanolului.

unde R, R_0 și R_∞ reprezintă rezistența curentă, rezistența inițială a peliculei, respectiv valoarea constantă a rezistenței care se stabilește după 2—3 minute de la admisia alcoolului în instalație. Această dependență R.Z.E. corespunde unei neomogenități uniforme a suprafeței în raport cu energiile de activare ale chemosorbției, ce se caracterizează printr-o funcție de distribuție de forma :

$$H = \frac{\mathrm{d}N^*}{\mathrm{d}E_a} = \text{const.}$$

unde N^* este numărul de centri de chemosorbție, iar E energia de activare a chemosorbției.

S-a constatat (7) că descompunerea catalitică a alcoolului etilic pe germaniu este o reacție de dehidrogenare :

$$CH_3-CH_2-OH \rightarrow CH_3-CHO+H_2.$$

reacție ce este de tip p, adică este accelerată de găurile libere. Astfel se explică de ce în experiențele efectuate pe pelicule proaspăt depuse (cu caracter p al conducției) viteza de reacție este mai mare decît în experiențele efectuate ulterior, respectiv pe aceleași pelicule (cu caracter n al conducției). Faptul că după un număr de experiențe pelicula își pierde activitatea catalitică poate fi explicat prin oxidarea parțială a suprafeței și blocarea centrilor activi.

Considerînd că gazul are presiunea inițială P_0 și că în momentul t de la admisie s-a transformat o fracție $\alpha\,(t)$ din alcoolul introdus presiunea totală curentă fiind $P(t)$, urmează că :

$$P_a(t) = \frac{1-\alpha(t)}{1+\alpha(t)} P(t) \quad \text{și} \quad \frac{P(t)}{1+\alpha(t)} = P_0$$

unde $P_a(t)$ reprezintă presiunea parţială curentă a alcoolului. Prin eliminarea lui $\alpha(t)$ rezultă :

$$P_a(t) = 2P_0 - P(t)$$

În figura 3 este dată una din curbele ln P (t) funcţie de timp. Se constată că în limita erorilor experimentale reacţia este de ordinul întîi (reprezentarea fiind lineară) şi că are două etape : una mai rapidă, urmată de alta mai lentă. În tabloul de mai jos sînt daţi parametrii cinetici ai celor două etape pentru două seturi de experienţe ;

	prima etapă	a doua etapă
primul set de experienţe	$A = 10^{10}$ min^{-1} $E = 25$ kcal/mol	$A = 10^{2}$ min^{-1} $E = 20$ kcal/mol
al doilea set de experienţe	$A = 10^{11}$ min^{-1} $E = 30$ kcal/mol	$A = 10^{2}$ min^{-1} $E = 25$ kcal/mol

Se constată că prima etapă are loc cu energie de activare şi factor preexponenţial mai mari decît a doua etapă. Acest fapt se datoreşte acţiunii catalitice a două tipuri de centri. Potrivit rezultatelor obţinute centrii responsabili de prima etapă sînt mai puţin activi, dar mai mulţi iniţiind reacţia. Ulterior apar alţi centri, cu activitate superioară, probabil prin acţiunea de curăţire a hidrogenului, rezultat în prima etapă a reacţiei, asupra centrilor mai activi care au fost blocaţi de oxigen sau de produşii de reacţie din experienţe anterioare. Etapele au viteze comparabile datorită compensării.

Concluzii

1) Chemosorbţia alcoolului etilic este puternic acceptoare pe pelicule subţiri de germaniu.

2) Chemosorbţia alcoolului etilic şi tratamentul ulterior al peliculelor subţiri de germaniu modifică caracterul conducţiei acestora de la p la n.

3) Reacţia de descompunere catalitică a alcoolului etilic pe pelicule subţiri de germaniu, nestabilizate, este o reacţie de dehidrogenare care decurge pe două tipuri de centri, şi care, în condiţiile experienţelor efectuate, nu este limitată de adsorbţie.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. Tamaru*, J. Phys. Chem., *61*, 647 (1957)
J. T. Law, E. E. François, Ann. New York Acad. Sci., *58*, 925 (1954)
2. *M. J. Sparnaay*, Ann. New York Acad. Sci., *101*, 973 (1963)
A. J. Rosenberg, J. N. Butler, A. A. Menna, Surface Sci., *5*, 17 (1966)
3. *J. T. Law*, J. Phys. Chem., *59*, 67 (1955)
4. *A. H. Boonstra, J. van Ruler*, Surface Sci., *4*, 161 (1966)
5. *D. Fătu, E. Segal*, Rev. Roumaine Chim., *14*, 183 (1969)

6. *L. L. Lyuze, E. N. Batueva, G. A. Kataev, V. A. Presnov*, ,,Poverhnosti i kontaktniie yavlenya v poluprovodnikah'', Tomsk, 1964, p. 64
7. *V. M. Frolov, O. V. Krilov, S. Z. Roghinski*, Doklady Akad. Nauk SSSR, *111*, 623 (1956)
8. *O. V. Krilov, S. Z. Roghinski, V. M. Frolov*, ,,Fizika și fiziko-himia kataliza'', Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskva, 1960, p. 102—107.
9. *K. Tamaru*, ,,Dynamic Heterogeneaus Catalysis'', Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978, p. 81—88.
10. *Y. L. Sandler, M. Gazith*, J. Phys. Chem., **63**, 1095 (1959)
11. *R. Grigorovici, N. Croitoru*, Rev. Roumaine Phys., *7*, 325 (1962)
12. *R. Grigorovici, N. Croitoru*, Rev. Roumaine Phys., *9*, 201 (1964)

Kinetics of Chemisorption and Catalytic Dehydrogenation of Ethanol on Germanium Amorphous Thin Films

The results concerning some chemisorption and catalytic properties of germanium amorphous thin films with respect to ethanol are presented.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 66.096.2: 547.538.141
536.5

OPTIMIZAREA EVOLUȚIEI TEMPERATURII LA UN REACTOR DE POLIMERIZARE A STIRENULUI ÎN SUSPENSIE DISCONTINUU

AL. DIMIAN*

Sînt discutate criteriile de optimizare a evoluției temperaturii în timp la un reactor de polimerizare a stirenului în suspensie discontinuu. Cea mai adecvată s-a dovedit metoda bazată pe găsirea unei politici optime, care să minimizeze timpul de polimerizare. Se pot determina astfel profile optime de temperatură, care să corespundă unor cerințe tehnologice concrete.

Procedeul de polimerizare în suspensie a stirenului servește atît la obținerea homopolimerului cît și la producerea unor copolimeri, cum ar fi SAN sau ABS. Simplitatea tehnică și posibilitatea obținerii unei sortimentații variate de produse fac ca acest procedeu să fie în continuare larg aplicat, în condițiile unei concurențe puternice a procedeului masă [1]. Apare însă necesară optimizarea parametrilor tehnologici și conducerea optimală a reacției, pentru a se obține o eficiență tehnico-economică superioară. În această lucrare va fi abordată homopolimerizarea stirenului în suspensie. Deoarece proporția inițiatorilor și a altor ingrediente se stabilește definitiv la începutul șarjei, temperatura masei de reacție rămîne ca singurul parametru care poate constitui obiectul unei reglări sau intervenții tehnologice.

Folosirea sistemelor cu multiinițiere, care duce atît la scurtarea timpului de polimerizare cît și la reglarea opțională a calității polimerului, impune folosirea unui profil de temperatură corelat cu activitatea inițiatorilor respectivi.

Abordarea problemei de optimizare necesită cunoașterea în detaliu a modelului matematic al reacției de polimerizare. Acest aspect este discutat pe larg într-o altă lucrare [2], datele calculate fiind în bună concordanță cu cele de laborator, astfel că modelul prezintă un grad corespunzător de încredere.

Criteriile de optimizare care pot fi luate în considerare sînt:

— viteză de inițiere constantă;
— viteză de polimerizare constantă;
— timp de polimerizare minim.

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.
* Șef lucrări dr. ing., Catedra Inginerie chimică.

Domeniul de explorare este limitat la restricțiile tehnologice care se referă la conversia finală ($X_M > 99\,\%$), temperatura inițială și finală a reacției, masele moleculare ($\bar{W}_n$, $\bar{W}_g$) care trebuie să se încadreze într-un domeniu de valori corespunzător aplicațiilor tehnice.

Fără a intra în detaliile modelului matematic, o discuție calitativă poate fi condusă pe baza principalelor ecuații:

— viteza de inițiere:

$$v_i = 2 \sum_i k_{d,i,0} \exp\left(-\frac{E_{d,i}}{RT}\right) c_{I,i}^{a_i} + 2k_{it,0} \exp\left(-\frac{E_{it}}{RT}\right) c_M^3 \tag{1}$$

— viteza de polimerizare:

$$v_p = \frac{dX_M}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (1 - X_M) \cdot \sqrt{v_i} \tag{2}$$

— gradul mediu instantaneu de polimerizare (terminare numai prin combinare):

$$\bar{p} = \frac{2v_p}{v_t \sum v_{tr}} \simeq \frac{2k_p}{\sqrt{k_t}} \frac{c_M}{\sqrt{v_i}} = \frac{2\alpha v_M}{\sqrt{v_i}} \tag{3}$$

unde s-a notat $\alpha = k_p/\sqrt{k_t}$;

— gradul mediu cumulativ de polimerizare:

$$\bar{\bar{p}} = X_M / \int_0^M \frac{dX_M}{\bar{p}} \tag{4}$$

— variația momentelor distribuției (fără reacțiile de transfer):

$$\frac{d\mu_r}{dt} = (r+1)! \frac{M_0^r}{2c_{M0}} v_i \left(\frac{\alpha c_M}{\sqrt{v_i}}\right)^r = (r+1) \frac{M_0^r}{2c_M} v_i (\bar{p})^r \tag{5}$$

$$r = 0,\ 1,\ 2$$

— masele moleculare medii:

$$\bar{W}_n = \mu_1/\mu_0;\quad \bar{W}_g = \mu_2/\mu_1 \tag{6}$$

Din examinarea ecuațiilor (1)—(6) se pot desprinde următoarele concluzii:

— o viteză de inițiere cvasi constantă se poate obține cu ajutorul unui sistem de mai mulți inițiatori, prin variația continuă a temperaturii;

— poate fi stabilită o variație continuă a temperaturiii ajustată corespunzător în timp, pentru a asigura o viteză de polimerizare constantă;

— în ambele cazuri este de așteptat o variație puternică a temperaturii, care poate ieși din domeniul acceptabil tehnologic, în domeniul

conversiilor mari, cînd trebuie comparată scăderea concentrațiilor inițiatorilor și a monomerului;

— în condiții izoterme, gradul mediu de polimerizare crește în timp, datorită în principal scăderii vitezei de inițiere, $\overline{W}_g$ crescînd totodată mai puternic decît $\overline{W}_n$;

— în condiții neizoterme, o evoluție a temperaturii bună pentru cinetica globală poate să nu fie acceptabilă din punctul de vedere al maselor moleculare obținute, această restricție complicînd în mod considerabil efectuarea calculului de optimizare.

În continuare vor fi prezentate succint rezultatele calculelor de optimizare, luînd în considerare ciriteriile sus-menționate. Detalii vor fi comunicate într-o altă lucrare [3]. În exemplele de calcul s-a considerat un sistem de inițiere din peroxid de lauroil (PL), peroxid de benzoil (PB) și terț-butilperbenzoat (TBPB), primul inițiator fiind activ la temperaturi între 75—85°C, al doilea între 85—95°C și al treilea între 120°—130°C.

a. Viteza de inițiere constantă

Rezultatele tipice sînt înfățișate în fig. 1. S-au luat în calcul doi inițiatori PL și PB, în concentrații egale de 0,2% gr. față de monomer. Viteza de inițiere constantă corespunde valorii inițiale, determinată de temperatura de început a reacției. Astfel dacă T_0 este 75°C, temperatura de reacție crește continuu pînă la 125°C, pe un interval de timp de aprox. 300 minute, pe ultima parte variația fiind foarte puternică, tendința de

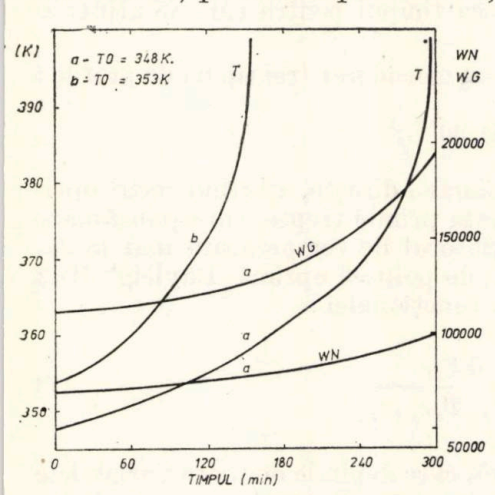


Fig. 1.—Evoluția temperaturii și maselor moleculare în condițiile vitezei de inițiere constante

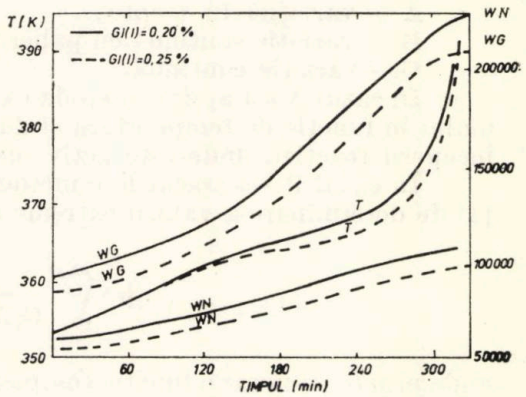


Fig. 2 — Evoluția temperaturii și maselor moleculare în condițiile vitezei de polimerizare constante

asimptocitate verticală corespunzînd epuizării inițiatorilor. Masele moleculare cresc în timp, în ciuda creșterii temperaturii, datorită creșterii mai puternice a vitezei de polimerizare, aproape de 3 ori față de valoarea inițială. Deși ele se încadrează în domeniul aplicării tehnice, conversia finală $X = 0{,}78$ este inacceptabilă. Ridicarea conversiei s-ar putea obține prin utilizarea unui al treilea inițiator, prin mărirea corespunzătoare a

timpului de reacţie. Creşterea temperaturii iniţiale la 80°C duce la o altă curbă de variaţie a temperaturii, pe un timp mai scurt şi o conversie finală mai mică.

Rezultatele obţinute indică faptul că este dificil de obţinut o viteză de iniţiere constantă pînă în domeniul conversiilor foarte mari, fără a se depăşi limitele tehnologice pentru temperatură. Această restricţie poate fi evitată dacă se acceptă că iniţiatorul final rămîne neconsumat într-o proporţie oarecare.

b. Viteză de polimerizare constantă

Asigurarea unei viteze de polimerizare constante ar duce la obţinerea unei productivităţi ridicate a reactorului. Rezultate ale calculului numeric sînt prezentate în fig. 2. Pentru concentraţii egale ale PL şi PB de 0,20 şi 0,25 % gr. se obţin evoluţii ale temperaturii într-un domeniu tehnic utilizabil între 80° şi 120°C şi mase moleculare corespunzătoare, dar conversia monomerului este limitată la aproximativ 90 %.

c. Timp de polimerizare minim

În acest caz *timpul de polimerizare* reprezintă *funcţia obiectiv*, care este supusă unei proceduri de optimizare. Ca funcţie obiectiv se poate alege, de asemenea, *timpul de scufundare la cald*, un parametru semnificativ din punct de vedere tehnologic, care corespunde întăririi definitive a perlelor. Acesta a fost apreciat în calcul ca timpul pentru care se atinge o conversie $X_M = 0{,}89$.

Pentru variaţia de temperatură s-au considerat trei tipuri de profile :

A — variaţiei în trepte;

B — variaţie continuă cu palier la 90°C;

C — variaţie continuă.

În cazul A s-a aplicat metoda explorării directe, căutînd locul optimului în funcţie de temperatura şi durata primei trepte, corespunzătoare începerii reacţiei, unde este activ iniţiatorul de temperatură mai joasă.

În cazul B s-a apelat la o metodă de politică optimă Rayleigh-Ritz [4] de determinare a valorii extreme a funcţionalei :

$$\tau_f = \int_0^{X_M} \frac{\mathrm{d}X_M}{G(X_M, T, c_{I,t}, t)} \tag{7}$$

unde prin G s-a notat o funcţie complexă, care depinde de toate variabilele de proces (conversie monomer şi iniţiatori, temperatură şi timp). Soluţionarea problemei constă în determinarea unei funcţii de variaţie a temperaturii în timp $T = u(t)$, pentru care integrala (7) are o valoare minimă [4]. În ambele cazuri sau ales funcţii compuse cu ajutorul unor exponenţiale, utilizîndu-se astfel un număr minim de constante. Determinarea constantelor s-a făcut prin aplicare a algoritmului de optimizare Hooke-Jeeves. Modelul fiind descris de un sistem de ecuaţii diferenţiale, fiecare explorare a însemnat integrarea sistemului, efectuată cu ajutorul unei metode Runge Kutta de ordinul 3.

Profilele optime sînt prezentate în fig. 3, pentru un sistem de inițiere format din PL 0,25%, PB 0,25% și TBPB 0,05% gr. În toate cazurile se atinge o conversie peste 99,5%, iar masele moleculare sînt în domeniul aplicațiilor tehnice.

Profilul A în trepte este cel mai simplu de aplicat la un reactor industrial. Cele trei trepte, de 80—90—120°C corespund acțiunii predominante a fiecăruia din cei trei inițiatori, în ordinea PL—PB—TBPB. Profilul B se deosebește de cel anterior prin înlocuirea treptelor de temperatură inițială și finală cu o variație continuă. Rezultatele practic identice arată că prof ilul în trepte poate fi cu succes aplicat industrial.

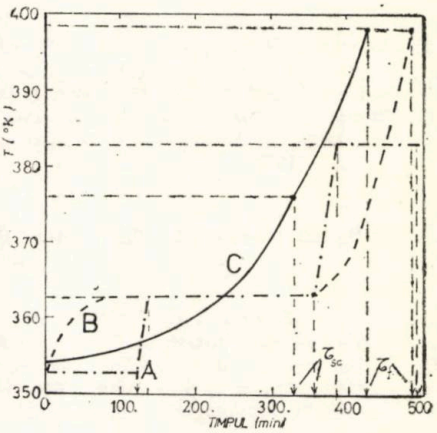


Fig. 3. — Profile optime de temperatură

Optimizarea absolută o reprezintă profilul continuu C, care are însă dezavantajul că temperatura la care are loc fenomenul de „scufundare la cald" este prea ridicată pentru a permite vizualizarea directă a masei de reacție. Rezultatele obținute pentru timpul de scufundare la cald și timpul de reacție sînt destul de apropiate de cele determinate cu profilele A și B, valorile respective fiind mai mici. Aplicarea acestui profil implică folosirea unui programator de temperatură și controlul riguros al stabilității suspensiei.

În concluzie, metoda de optimizare bazată pe determinarea unei politici optime pentru evoluția temperaturii în timp care să minimizeze timpul de polimerizare s-a dovedit a fi cea mai adecvată. Cu ajutorul acestei metode se pot determina profilele de temperatură optime din punct de vedere tehnologic, pentru orice altă combinație de inițiatori, deci pentru diferite sortimente de polimeri. Metoda poate fi aplicată în general la optimizarea programului de temperatură în cazul reactoarelor discontinui din industria compușilor macromoleculari.

Notații

$c_{I,i}$ — concentrația inițiatorului i;
c_M — concentrația monomerului;
$E_{d,i}$, E_{it} — energia de activare a descompunerii inițiatorului i respectiv a reacției de inițiere termică;
$k_{d,i,0}$, $k_{it,0}$ — factori preexponențiali;
k_p, k_t — constante de viteză a reacției de propagare, respectiv terminare;
M_0 — masa moleculară a monomerului;
$\bar{P}$, $\bar{\bar{P}}$ — grad mediu de polimerizare instantaneu, respectiv cumulativ;
t — timp;
T — temperatură;
v_i — viteza reacției de inițiere;
v_p — viteza de polimerizare;
v_t — viteza reacției de terminare;

Σv_{tr} — suma vitezelor reacțiilor de transfer;
X_M — conversie monomer;
$\overline{W}_n$, $\overline{W}_g$ — masă moleculară medie numerică, respectiv gravimetrică;
μ_r — momentele distribuției maselor moleculare;
τ_f — timp final de polimerizare.

BIBLIOGRAFIE

1. *Tudor, D., Popescu, M., Dimian, Al., Deaconescu, I.*, Polimerizarea în suspensie a stirenului. Aspecte tehnologice Rev. Mat. plastice (în curs de apariție)
2. *Dimian, Al., R. Mihail, D. Tudor, I. Deaconescu*, ibid., II. Modelarea matematică.
3. *Dimian, Al., Woinaroschy, Al., Niculae Gh.*, ibid., III. Optimizarea tehnologică
4. *Smigelschi, O., Woinaroschy, Al.*, Optimizări în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1978.

Optimization of the Temperature Evolution During the Suspension Polymerization of Styrene

Some criteria for the time evolution of the temperature during a suspension polymerization of styrene are briefly discussed. The best was proved to be the method of an optimal policy, which minimises the polymerization time. In this manner optimal temperature-time profiles could be established proper to specific tehnological requirements.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 532. 6
533

CURGEREA ONDULATĂ A UNUI FILM DE LICHID CU EFORT TANGENȚIAL LA INTERFAȚA.

O. MUNTEAN, C. BERBENTE*

Lucrarea tratează problema curgeroii bidimensionale a unui film de lichid pe o suprafață plană înclinată în condițiile în care la interfață există un efort tangențial. Se determină parametrii care caracterizează mișcarea ondulată care se stabilizează la suprafață și se compară rezultatele obținute cu datele experimentale ale lui Kapitza. Efortul tangențial introdus de autori conduce la o bună concordanță a teoriei cu experiența.

1. Introducere.

Curgerea bifazică gaz-lichid, în care lichidul curge sub forma unui film cu interfața ondulată, este des întîlnită în aparatura chimică asigurînd condiții favorabile realizării unor procese de transfer de masă, căldură și cantitate de mișcare.

În scopul prezicerii vitezelor de transport, spre deosebire de situațiile considerate în lucrările efectuate pînă în prezent, [1, 2, 4, 6], în lucrarea de față problema curgerii filmului lichid în regim pseudolaminar se rezolvă în ipoteza existenței la interfața gaz-lichid a unui efort tangențial diferit de zero și orientat în sensul frînării mișcării filmului lichid. Existența acestui efort, considerat a fi cauza deplasării spre interiorul filmului a maximului profilului de viteză [5], a fost pusă în evidență experimental. În lucrare s-a propus existența unei proporționalități între acest efort tangențial și viteza de la interfață, valabil chiar pentru cazul cînd interfața este ondulată.

2. Considerații teoretice.

Curgerea bidimensională a unui film de lichid în lungul unei suprafețe plane, avînd suprafața liberă în contact cu o fază gazoasă, este descrisă de

Manuscris primit la data de 1 iulie 1981.
* Șef lucrări dr. ing., Catedra Inginerie chimică; Conf. dr. ing., Catedra Aeronave și instalații de bord.

ecuaţiile Navier-Stokes pentru cele două direcţii şi de ecuaţia de continuitate. Folosind notaţiile din fig. 1 ecuaţiile au următoarea formă :

$$U_T + UU_X + VU_Y = g \sin \alpha - \rho^{-1}P_X + \nu(U_{XX} + U_{YY}) \tag{1}$$

$$V_T + UV_X + VV_Y = -g\cos\alpha - \rho^{-1}P_Y + \nu(V_{XX} + V_{YY}) \tag{2}$$

$$U_X + V_Y = 0 \tag{3}$$

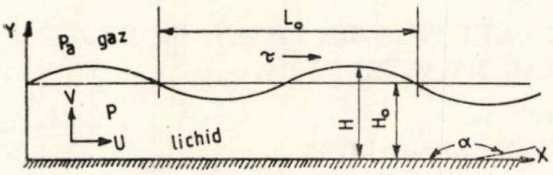


Fig. 1 Filmul lichid cu suprafaţa ondulată

Indicii inferiori reprezintă diferenţierea în raport cu timpul T şi coordonatele X şi Y.

Condiţiile la limită necesare rezolvării sistemului de ecuaţii sînt îndeplinite la interfaţa solid-lichid şi la interfaţa gaz-lichid. Ele exprimă pentru orice X şi orice T :

— condiţia de aderare a lichidului la suprafaţa solidă :

$$U = 0, \; V = 0, \tag{4}$$

— condiţia cinematică la interfaţă :

$$V = H_T + UH_X \tag{5}$$

— condiţiile dinamice exprimînd continuitatea eforturilor normale şi tangenţiale la interfaţa gaz-lichid :

$$4\,U_X H_X - (U_Y + V_X)(1 - H_X^2) + (\tau/\rho\nu)(1 + H_X^2) = 0 \tag{6}$$

$$P_a - P - \frac{H_{XX}}{(1 + H_X^2)^{3/2}} - 2\rho\nu U_X \frac{1 - H_X^2}{1 + H_X^2} - 2\rho\nu\,(U_Y + V_X)\frac{H_X}{1 + H_X^2} = 0 \tag{7}$$

2.1. Rezolvarea ecuaţiilor de curgere.

Pentru cazul staţionar-laminar în noile condiţii la limită, considerînd efortul tangenţial τ de forma $\tau = k\overline{U}$, viteza devine :

$$\overline{U} = \frac{g \sin \alpha}{2\nu}\left(\frac{2-b}{1-b} H_0 Y - Y^2\right) \tag{8}$$

unde b reprezintă parametrul efortului tangenţial egal cu $kH_0/\rho\nu$. În lucrare se aleg acele valori prentru b care fac ca deplasarea spre interior a maximului vitezei să corespundă determinărilor experimentale.

Pentru rezolvarea ecuațiilor (1)—(3) se folosește metoda micilor perturbații care consideră că peste mișcarea staționară se suprapun perturbații bidimensionale mici.

Introducerea funcției de curent ($u = \psi_y$ și $v = -\psi_x$) satisface automat ecuația de continuitate și prin eliminarea presiunii între cele două ecuații se obține o singură ecuație diferențială de ordinul patru pentru funcția de curent :

$$\psi_{yyyy} - \mu R[\psi_{yyt} + (\bar{u} + \psi_y)\psi_{xyy} - (\bar{u}_{yy} + \psi_{yyy})\psi_x] - \mu^2 R(-2\psi_{xxyy}) - \mu^3 R[\psi_{xxt} + (\bar{u} + \psi_y)\psi_{xxx} - \psi_x\psi_{xxy}] - \mu^4 R(-\psi_{xxxx}) = 0 \tag{9}$$

Pentru presiune se poate folosi oricare din ecuațiile de curgere.

Funcția de curent, presiunea și grosimea filmului lichid se dezvoltă în serie de puteri ale parametrului mic μ, de exemplu :

$$\psi(x, y, t) = \psi^{(0)} + \mu\psi^{(1)} + \mu^2\psi^{(2)} + \ldots \tag{10}$$

În ecuațiile (9) și (10) μ este raportul dintre grosimea medie a filmului și lungimea de undă.

Pentru abaterea ε a deplasărilor interfeței față de poziția medie se utilizează o dezvoltare de forma :

$$\varepsilon(x, t) = \sum_{j=1}^{j=\infty} A_j(t) \exp(ijx) + A_j^*(t) \exp(-ijx) \tag{11}$$

unde A_j și A_j^* sînt cantități complex conjugate care se obțin înlocuind (11) în condiția cinematică (5). Mai departe, A_j se aleg de forma $B \exp(i\theta(t))$.

Se obține în aproximația în care s-a lucrat :

$$h = 1 + 2\{B_1 \cos(\theta_1 + x) + B_2 \cos[\Delta_1 + 2(\theta_1 + x)] + B_3 \cos[\Delta_1 + \Delta_2 + 3(\theta_1 + x)]\} \tag{12}$$

$$a = (h_{max} - h_{min})/(h_{max} + h_{min}) \tag{13}$$

$$c = \beta_{1i} + (q_r \sin\Delta_1 + q_i \cos\Delta_1)B_2 + m_i B_1^2 + 0(\varepsilon^4) \tag{14}$$

în care h_{max} și h_{min} reprezintă valoarea maximă, respectiv minimă pe care o poate lua h, iar β_{1i}, q_r, q_i, m_i sînt coeficienți care depind de numărul Reynolds, numărul Weber, parametrul efortului tangențial, înclinația planului α și parametrul mic μ [8].

2.2 Comparația cu rezultatele experimentale.

Comparația s-a făcut cu rezultatele experimentale ale lui Kapitza, Kapitza [7], pentru $\alpha = \pi/2$; pentru numărul Reynolds s-au ales valori pînă la 25, considerînd că peste această valoare termenii neglijați din dez-

voltări ar putea deveni importanți; numărul Weber poate fi exprimat în funcție de numărul Reynolds; pentru parametrul efortului tangențial au fost alese valori cuprinse între 0 și −0,30 care corespund deplasării maximului vitezei observate experimental. Avînd în vedere unele observații experimentale s-au ales pentru μ valori cuprinse între două limite, cele corespunzătoare condiției de stabiliatate neutrală și cele corespunzătoare condiției de viteză maximă de amplificare.

Ondulațiile care se stabilizează la interfață sînt cele care corespund valorilor staționare stabile pentru parametrii B_j și θ_j ($j=1-3$). În lucrare au fost considerate valori staționare, stabile, acele valori la care sistemul revine după ce i s-a aplicat o mică perturbație de ($\pm 5-10\%$) valorilor staționare. Studiul a fost făcut pentru sistemul de ecauații diferențiale de ordinul unu pentru B_j și θ_j [8].

Un exemplu de profil al interfeței este prezentat în fig. 2

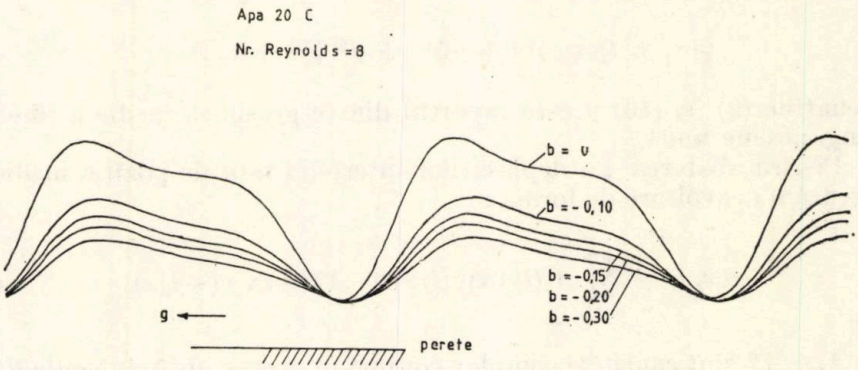


Fig. 2 Reprezentare tipică pentru forma interfeței gaz-lichid pentru condiția de viteză maximă de amplificare.

Concluzii.

1. Un efort tangențial diferit de zero care se opune mișcării este un factor de stabilizare a curgerii în film. Se obțin soluții staționar stabile pînă la numere Reynolds 25 față de 12,5 pentru cazul cînd nu există asemenea efort.

2. Introducerea efortului tangențial reușește să determine cu precizie foarte bună valorile amplitudinii și vitezei de undă în zona punctului critic (considerat $R = 8$ pentru apă și $R = 5$ pentru aolcool [7]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

R	W	lichid	μ^2 W	μ	b	c		a	
						teor.	exp.	teor.	exp.
8	552	apă	2,33	0,065	−0,15	−1,787	−1,743	0,183	0,16
5	158	alcool	1,46	0,093	−0,15	−1,781	−1,693	0,169	0,17

3. Dependența amplitudinii de numărul Reynolds este prezisă bine de teorie, concordanța se îmbunătățește pe măsură ce b crește (fig. 3).

4. Pentru viteza de undă, dependența de numărul Reynolds, ca tendință de variație, este mai puțin bine prezisă de teorie (fig. 4).

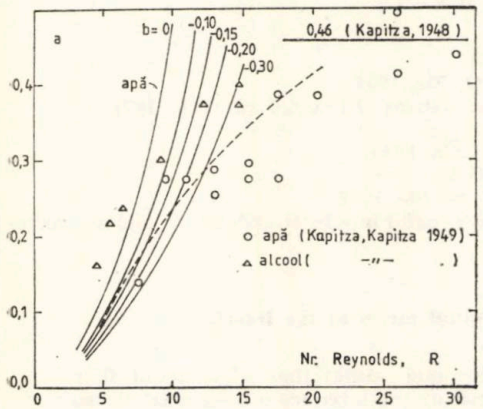


Fig. 3 Dependența amplitudinii de numărul Reynolds

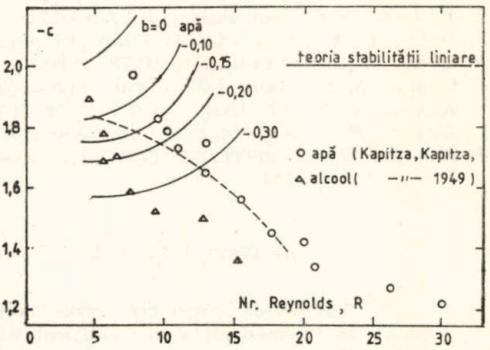


Fig. 4 Dependența vitezei de undă de numărul Reynolds.

Atît în fig. 3 cît și în fig. 4, curbele sînt trasate pentru o aceeași valoare b. Dacă însă s-ar uni puncte cu valori b diferite, la diferite numere Reynolds, așa cum ar sugera dependența număr de undă-număr Reynolds observată experimental, concordanța între teorie și experiență (curba cu linie întreruptă) se îmbunătățește foarte mult.

Notații

a — amplitudinea ondulațiilor
b — parametrul efortului tangențial
c — viteza de undă
g — accelerația gravitațională
h, H — grosimea filmului
H_0 — grosimea medie a filmului
k — constanta de proporționalitate
P — presiunea
P_a — presiunea atmosferică
R — numărul Reynolds
t, T — timpul
u, U — componenta x a vitezei
$\bar{u}$, $\bar{U}$ — viteza medie în regim laminar
v, V — componenta y a vitezei
W — numărul Weber
x, X, y, Y — coordonatele spațiale
α — unghiul de înclinare a suprafeței
ε — abaterea de la grosimea medie
Δ_1, Δ_2 — funcții de θ_1, θ_2, θ_3, [8]
μ — parametrul mic, raportul H_0/L_0
ν — viscozitatea cinematică lichidului

ρ — densitatea lichidului
τ — efortul tangențial
ψ — funcția de curent;
(0), (1), (2), ordinul aproximației

BIBLIOGRAFIE

1. *Benney, D. Y.*, J. Math. Phys. *45*, 150, 1966
2. *Berbente, P. C., Ruckenstein, E.*, AICHE J, *14*, 772, 1968
3. *Dukler, E. A.*, ,,Proceed. Int. Symp. two phase systems'' PPress, New York, 1972.
4. *Gjevik, B.*, Phys. Fluids, *13*, 1918, 1970.
5. *Grimley, S. S.*, Trans. Inst. Chem. Engrs. *23*, 228, 1945.
6. *Kapitza, P. L.*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. *18*, 3, 1948.
7. *Kapitza, P. L., Kapitza, S. P.*, Zh. Eksp. Fiz. *19*, 105, 1949.
8. *Muntean, O.*, ,,Transferul de moment și masă în cazul interfeței ondulate'', teză de doctorat, 1981.

The Wavy Film with a Tangential Stress at the Interface

The present paper deals with the two dimensional flow of a liquid film down an inclined plane in conditions when at the interface a tangential stress exists. The parameters characterising the wavy flow are obtained and compared with Kapitza's experimental data. The tangential stress considered by the authors leads to a better agreement between theory and experiment.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 541.12 : 530.145 : 66.012.5

METODA DE DETERMINARE A RANDAMENTULUI CUANTIC

C. BENDIC*

Se propune o tehnică de lucru și de calcul al randamentului cuantic de reacție prin introducerea unui filtru intern inițial care permite integrarea ecuației cinetice în cazul reacției fotochimice concurente cu o reacție termică de ordinul întîi.

O etapă importantă în studiul unei reacții fotochimice o constituie determinarea randamentului cuantic. O astfel de determinare necesită în primul rînd cunoașterea naturii tuturor speciilor prezente în sistem și în general a coeficienților molari de absorbție ai acestora la lungimea de undă la care se efectuează iradierea, iar în al doilea rînd o metodă adecvată pentru determinarea concentrațiilor și a cantității de lumină absorbită de substrat în decursul perioadei de iradiere.

Dat fiind particularitățile fiecărui sistem fotochimic în parte, în literatura de specialitate se găsesc o multitudine de tehnici de lucru și metode de evaluare a randamentelor cuantice [1—5].

În prezenta lucrare se propune o tehnică de lucru și de calcul al randamentelor cuantice care înlătură dificultățile datorite în principal absorbției incomplete și efectului de filtru intern sau unei reacții termice concurente a substratului care nu poate fi suprimată.

Tehnica filtrului intern inițial

Tehnica de lucru folosită constă în introducerea în sistem a unui compus, care împreună cu substratul să asigure, pe întreg intervalul de iradiere, absorbția totală a luminii la lungimea de undă folosită la iradiere.

Substanța folosită ca filtru intern trebuie să îndeplinească următoarele condiții : a) să fie inert din punct de vedere fotochimic ; b) să aibă un coeficient molar de absorbție care să asigure absorbția totală a luminii de către sistem la o concentrație mai mică sau comparabilă cu a substratului ; c) să nu producă stingerea sau sensibilizarea substratului prin transfer de energie. Această ultimă condiție este îndeplinită dacă substanța

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.
* Asistent, Catedra Chimie fizică.

nu este fluorescentă sau fosforescentă (probabilitate mică de a avea rol de donor de energie) și dacă spectrul său de absorbție nu se suprapune cu spectrul de emisie al substratului (din punct de vedere energetic nu poate avea rol de acceptor de energie).

În cazul în care produsul de reacție îndeplinește aceste condiții el poate fi folosit cu succes ca filtru intern inițial.

Introducerea în sistem a unui filtru intern inițial permite pe de o parte evaluarea mai ușoară și mai exactă a cantității de lumină absorbită în timpul iradierii, iar pe de altă parte integrarea exactă a ecuației cinetice; reducerea cantității de lumină absorbită de substrat poate fi compensată prin mărirea corespunzătoare a timpului de iradiere.

Calculul randamentului cuantic

1. *Reacția fotochimică de tip* $A \rightarrow B$

În cazul acestui tip de reacții ecuațiile cinetice pot fi integrate fără dificultate cu excepția cazului des întîlnit al absorbției incomplete (datorită solubilității mici a substratului A și a unui coeficient de absorbție ε_A de asemenea mic) și a efectului de filtru intern ($\varepsilon_A \neq \varepsilon_B \neq 0$). Rezolvarea aproximativă conduce în acest caz la o expresie a randamentului cuantic în care intră ca termen de corecție o sumă infinită convergentă de integrale [4].

Aplicînd tehnica introducerii unui filtru intern inițial C inactiv fotochimic, astfel ca transmitanța sistemului $T = T_A \times T_B \times T_C$ să fie nulă (absorbție totală) în decursul iradierii, ecuația cinetică diferențială pentru reacția $A \xrightarrow{h\nu, C} B$ se scrie:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \varphi Q_0 \frac{\varepsilon_A C_A}{\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B + \varepsilon_C C_C} \tag{1}$$

unde φ este randamentul cuantic, Q_0 este densitatea fluxului incident, ε_A. ε_B, ε_C și C_A, C_B, C_C sînt coeficienții molari de absorbție, respectiv concentrațiile substratului A, produsului B și compusului inert C.

Prin integrarea ecuației (1) se obține:

$$\varphi = \frac{1}{Q_0 t \varepsilon_A}\left[\Delta\varepsilon(C_A^0 - C_A) + (\varepsilon_B C_A^{0*} + \varepsilon_C C_C)\ln\frac{C_A^0}{C_A}\right] \tag{2}$$

unde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B$, C_A^{0*} este concentrația inițială a substratului A, iar C_A^0, și C_A sînt concentrațiile substratului la începutul, respectiv sfîrșitul perioadei de iradiere t.

Cazul particular al ecuației (2) cînd $C_C = 0$ corespunde absorbției complete în absența filtrului intern inițial [4].

Tehnica filtrului intern inițial înlătură în felul acesta dificultățile legate de rezolvarea ecuației cinetice în cazul absorbției incomplete fără a da naștere celor care apar la folosirea unor soluții foarte concentrate sau a unor drumuri optice foarte mari.

2. Reacţia fotochimică concurentă cu o reacţie termică de ordinul întîi

Suprimarea reacţiei termice prin micşorarea concentraţiei conduce la sisteme cu absorbanţă foarte mică. După cum s-a arătat mai sus evaluarea randamentului cuantic poate fi făcută prin introducerea filtrului intern iniţial şi folosirea ecuaţiei (2).

Cînd reacţia termică nu poate fi suprimată, evaluarea randamentului cuantic întîmpină dificultăţi serioase apelîndu-se, în general, la ecuaţii aproximative obţinute prin impunerea unor condiţii restrictive experimentale [3,5], exceptînd cazul particular al absorbţiei totale fără existenţa filtrului intern, unde integrarea ecuaţiei cinetice este directă [3]. Tehnica folosirii unui filtru intern iniţial poate fi aplicată cu succes şi în aceste cazuri. Se va trata în continuare cazul în care atît reacţia fotochimică cît şi cea termică conduce la acelaşi produs :

$$A \xrightarrow{h\nu, C} B$$

$$A \xrightarrow{k, C} B$$

Notînd cu Φ randamentul cuantic al reacţiei fotochimice în prezenţa reacţiei termice concurente, a cărei constantă de viteză este k, ecuaţia cinetică diferenţială :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A + \Phi Q_0 \frac{\varepsilon_A C_A}{\varepsilon_A C_A + \varepsilon_B C_B + \varepsilon_C C_C} \tag{3}$$

conduce prin integrare la :

$$\Phi = \frac{(\varepsilon_B C_A^{0*} + \varepsilon_C C_C)k}{Q_0 \varepsilon_A (kt + \ln f)} \left(\ln \frac{C_A^0}{C_A} - kt \right) \tag{4}$$

unde

$$f = 1 - \frac{k \Delta \varepsilon (C_A^0 - C_A)}{k(\varepsilon_B C_A^{0*} + \varepsilon_C C_C) + k \Delta \varepsilon C_A^0 + \Phi Q_0 \varepsilon_A} \tag{5}$$

iar notaţiile sînt cele utilizate în ecuaţiile (1) şi (2).

Evaluarea randamentului cuantic se face printr-o metodă iterativă folosind ecuaţiile (4) şi (5). Acest rezultat se poate generaliza cu uşurinţă cînd produsul reacţiei termice este altul decît cel al reacţiei fotochimice, dacă se cunosc relaţiile între coeficienţii molari de absorbţie şi concentraţiile celor doi produşi.

Tehnica introducerii în sistem a unui filtru intern iniţial permite, prin intermediul ecuaţiilor (4) şi (5), obţinerea unui set de determinări ale randamentului cuantic efectuînd iradieri repetate ale aceleiaşi soluţii, în perioadele dintre iradieri reacţia decurgînd termic. Acest procedeu este echivalent cu experimente cu soluţii din ce în ce mai diluate în substrat ; datorită încetinirii reacţiei termice valorile randamentului cuantic, calculate cu ajutorul relaţiei (2), tind spre valoarea obţinută prin folosirea ecuaţiilor (4) şi (5).

Se poate arăta, trecînd la limită cînd $k \to 0$ și eliminînd nedeterminarea prin regula lui l'Hospital, că

$$\lim_{k \to 0} \Phi = \varphi$$

unde φ este dat de relația (2).

Cînd produsul B nu absoarbe la lungimea de undă corespunzătoare iradierii, absorbția totală este asigurată prin filtrul intern inițial C și relațiile (4) și (5) pot fi ușor particularizate punînd condiția $\varepsilon_B = 0$.

Cînd absorbția totală este asigurată numai de substrat ($\varepsilon_B = 0$ și $\varepsilon_C = 0$), integrarea ecuației cinetice (3) se face fără dificultate [3].

În concluzie, tehnica introducerii unui filtru intern inițial permite studiul reacțiilor fotochimice concurente cu o reacție termică, cînd aceasta din urmă nu poate fi suprimată, și înlătură dificultățile care apar la evaluarea randamentelor cuantice în sistemele slab absorbante.

BIBLIOGRAFIE

1. *O. Kling, H. L. Schläfer*, Z. Elektrochem., 65, 142 (1961).
2. *W. Strohmeier, K. Gerlach*, Chem. Ber., 94, 402 (1961).
3. *G. B. Porter, J. G. W. Doering, S. Karanta*, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4027 (1962).
4. *O. Kling, E. Nikolaiski, H. L. Schläfer*, Z. Elektrochem., 67, 883 (1963)
5. *H. F. Wasgestian, H. L. Schläfer*, Z. Elektrochem. 71, 489 (1967).

Method for Quantum Yield Determination

An experimental technique and a method allowing the calculation of the quantum yield is proposed, making use of an initial inner filter. The method allows the integration of the kinetic equation for a photochemical reaction accompanied by a first order thermal reaction.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 66.097: 661.8.3

EFECTE STERICE ÎN ADIȚII LA TRICLORETENA

FELICIA CHIVU, T. CONSTANTINESCU, F. IORDACHE,
A. RĂZUȘ, F. BADEA*

În continuarea interesului nostru cu privire la comportarea tricloretenei în procese homolitice [1,2], în lucrarea de față s-au studiat unele adiții homolitice și adiții de reactanți nucleofili, implicînd reactanți cu cerințe electronice similare, dar diferind foarte mult în privința volumului acestora. Se conchide că adiția radicalilor alchil sau aril este inhibată steric, în timp ce adiția radicalilor alcoxi, spre deosebire de adiția nucleofilă a alcoxizilor, prezintă efecte sterice mult mai reduse.

Descompunera peroxidului de benzoil în benzen-TCE.

Peroxidul de benzoil a fost încălzit la 80° într-un amestec de benzen-tricloretenă (TCE) în raport volumetric 1 : 1, în atmosferă de metan. Componentele volatile au fost îndepărtate în vid, iar rezidiul a fost analizat gaz-cromatografic. Analiza a indicat prezența difenilului și a altor produși neidentificați. Pe de altă parte-, s-a constatat că rezidiul nu conține clor, ceea ce exclude adiția radicalului fenil la TCE :

$$C_6H_5COO-OOCC_6H_5 \rightarrow 2C_5H_5\cdot + 2CO_2 \qquad (1)$$

$$C_6H_5\cdot + CHCl_2 = CCl \rightarrow \underset{\mathbf{1}}{C_6H_5CHCl-\dot{C}Cl_2} \qquad (2)$$

$$C_6H_5-CHCl-\dot{C}Cl_2+R\cdot \text{ (sau } O_2) \rightarrow$$

$$\underset{\mathbf{2}}{C_6H_5CH = CCl_2}+\underset{\mathbf{3}}{C_6H_5CCl = CCl_2} \qquad (3)$$

Dacă descompunerea se efectuează în prezență de oxigen se identifică doi produși de reacție [1] și anume clorura acidului dicloracetic (CDA) și tricloretilenoxidul (TCEO). După îndepărtarea acestor produși din ames-

Manuscris primit la data de 1 octombrie 1981.
* Ing. ; Șef lucrări. ; Șef lucrări, dr. ing., Conf. dr. ing., Catedra Chimie organică

tecul de reacţie, reziduul a fost hidrolizat cu baze, în speranţa obţinerii fie a acidului fenilacetic (din **2**), fie a acidului clorfenilacetic (din **3**). Într-adevăr, formarea celor doi policlorstireni ar trebui să fie favorizată de prezenţa oxigenului. Absenţa celor doi acizi în produsul de hidroliză arată la rîndul său că radicalul **1** nu este implicat în proces.

Dacă în amestecul de reacţie iniţial se adaugă tetraclorură de carbon (PhH : TCE : CCl_4 = 2 : 1 : 4), se identifică în produsul de reacţie numai clorbenzenul fără a se putea identifica heptaclorpropanul **4**. Acest rezultat exclude posibilitatea adiţiei radicalului triclormetil la tricloretilenă:

$$C_5H_5^{\bullet} + CCl_4 \rightarrow C_5H_5Cl + {}^{\bullet}CCl_3 \qquad (4)$$

$$Cl_3C^{\bullet} + CHCl = CCl_2 \rightarrow \underset{\mathbf{4}}{CCl_3CHClCCl_2 - CCl_3CHClCCl_3} \qquad (5)$$

Folosind drept iniţiator peroxid de lauroil, rezultatele sînt similare. Se detectează produşii de reacţie a radicalului undecil cu CCl_4 fără a se putea decela adiţia radicalului undecil sau a radicalului triclormetil la TCE.

Adiţia radicalilor alcoxi la TCE

Radicalii alcoxi au fost generaţi din alcooli corespunzători printr-un procedeu descris de noi anterior [2]:

$$\text{Iniţiator} \rightarrow 2R^{\bullet} \qquad (6)$$

$$R^{\bullet} + Cl{-}CCl_3 \rightarrow R{-}Cl + {}^{\bullet}CCl_3 \qquad (7)$$

$$R^{\bullet} + R'_2CH{-}OH \rightarrow RH + R'_2\dot{C}{-}OH \rightarrow \text{Produşi} \qquad (8)$$

$$Cl_3C^{\bullet} + R'_2CH{-}OH \rightleftharpoons \underset{\mathbf{5}}{Cl_3CH + R'_2\dot{C}{-}OH} \qquad (9)$$

$$Cl_3C^{\bullet} + R'_2CH{-}OH \rightarrow \underset{\mathbf{6}}{CHCl_3 + R'_2CH{-}O^{\bullet}} \qquad (10)$$

La descompunerea iniţiatorului într-un amestec de TCE, alcool şi tetraclorură de carbon (TCE : ROH : CCl_4 = 1 : 1 : 2) se găseşte că reacţionează cu alchena numai radicalul alcoxi **6**. Formarea radicalului alchilhidroxi **5**, favorizată energetic, nu duce la formare de produşi de adiţie, probabil datorită reversibilităţii reacţiei (9). Produsul adiţiei radicalului **6**. radicalul **8**, duce în final la esterul dicloracetic **7**, izolat în proces. Se admite formarea alcoxitricloretenei **9** [2]:

$$RO. + CHCl = CCl_2 \rightarrow \underset{\mathbf{7}}{ROCHCl{-}\dot{C}Cl_2} \qquad (11)$$

$$ROCHCl{-}\dot{C}Cl_2 + R'. \rightarrow R'H + \underset{\mathbf{9}}{ROCCl{=}CCl_2} \qquad (12)$$

$$ROCCl = CCl_2 + ROH \rightarrow \underset{\mathbf{7}}{ROOC{-}CHCl_2} + RCl \qquad (13)$$

Randamentele în ester, deși mari în raport cu cantitatea de peroxid utilizată (reacția nu este înlănțuită), corespund la proporții relativ joase de ester în amestecul de reacție (tabelul 1).

Tabelul 1

Adiția de radicali alcoxi la TCE

Nr. crt.	Alcool	Inițiator (1 % mol)	T °C	Timp (ore)	mol % $CHCl_2COOR$ în amestecul de reacție
1	Metanol	$(Me_2C(CN)-N=)_2$	reflux	8	23,6
2	Metanol	$(PhCOO)_2$	reflux	8	16,8
3	Metanol	$(PhCOO)_2$	reflux	8	0(c)
4	Metanol	$(t\text{-}Bu-O-)_2$	reflux	8	15,3
5	Etanol	$(PhCOO)_2$	reflux	8	16,2
6	Isopropanol	$(PhCOO)_2$	90	8	9,3
7	Isopropanol	$(PhCOO)_2$	80	8	urme
8	n-Butanol	$(PhCOO)_2$	100	8	urme
9	t-Butanol	$(PhCOO)_2$	reflux	8	urme

Obs. a) Amestecul de solvenți a conținut TCE : ROH : CCl în raport 1 :1 :2 : (v/v/v). b) Conc. în ester a fost determinată gaz-cromatografic în rezidiul obținut după îndepărtarea componentelor volatile de reacție, în condiții practic identice în toate experiențele. c) Nu s-a adăugat CCl_4.

Deși metanolul are punctul de fierbere cel mai coborît, randamentele maxime au fost obținute în acest dizolvant. La alcoolii superiori, chiar la temperaturi foarte ridicate randamentele sînt foarte mici. Rezultatele din tab. 1 indică un efect steric în adiția radicalilor alcoxi. Totuși, acest efect este global și ar putea fi dat fie numai de adiția radicalică (11), fie de adiția nucleofilă la alchena **9**, fie de ambele etape. Pentru a distinge între aceste posibilități, radicalul t-butoxi a fost generat din di-t-butilperoxid în metanol. Deși volumului său este mare și viteza mică de descompunere a peroxidului în metanol la reflux, se obțin randamente bune de dicloracetat de t-butil. Adiția radicalică (11) pare astfel puțin susceptibilă la efecte sterice.

Reacția TCE cu alcoxizi.

Pentru a ne convinge de sensibilitatea tricloretilenelor de tip **9** la efectele sterice ale reactantului nucleofil, TCE (mai puțin reactivă) s-a tratat cu metoxid de sodiu în metanol, respectiv cu t-butoxid de potasiu în t-butanol. În primul caz are loc o reacție moderată cu formarea monocloracetatului de metil. Cu t-butoxid de potasiu, reacția poate decurge violent, dînd dicloracetilenă — un produs de eliminare — și nici un produs de adiție. Chiar dacă se ia în considerare bazicitatea mai mare a t-butoxidului de potasiu decît a metoxidului de sodiu, rezultatul arată că adiția :

$$RO^- + CCl_2 = CHCl \rightarrow ROCCl_2-CHCl^- \rightarrow \rightarrow ROOC-CH_2Cl$$

este sensibilă la efectul steric al radicalului R din alcoxid.

TCE în adiţii homolitice.

Este dovedit faptul că adiţiile radicalice sînt sensibile la efectele sterice [3]. Rezultatele noastre indică faptul că TCE, o alchenă cu cerinţe sterice relativ mari, este deosebit de susceptibilă în adiţiile radicalice ale centrelor radicalice polisubstituite ($Z_n X^{\bullet}$, $n > 2$), de exemplu în adiţia radicalilor alchil, dar pare a fi mai puţin sensibilă la adiţia radicalilor alcoxi (centre radicalice monosubstituite).

BIBLIOGRAFIE

1. *A. C. Răzuş, A. M. Glatz, Zs. Arway, F. Iordache, F. Badea,* Rev. Roumaine Chim., *25*, 547 (1980).
2. *F. Badea, F. Iordache, Felicia Chivu, A.-M. Glatz, A. C. Răzuş,* Rev. Roumaine Chim., *27*, 000 (1982).
3. *I. Moţoc,* Steric Fit in Quantitative Structure-Activity relations, QSAR Group at the University of Timişoara, A. T. Balaban, A. Chiriac, I. Motoc and Z. Simon (editors), Serie Chimie 1 (1980); and other papers in the series.

Steric Effects in Additions to Trichloroethylene

In continuation to the author's interest in the behaviour of trichloroethylene, some homolytic additions and some nucleophilic additions to trichloroethylene (TCE) were studied in comparable conditions. The reagents were chosen to have comparable electron demands, but with different steric requirements. It is concluded that alcoxi radical additions are not sensible to steric demands, in contrast to alkyl radical additions.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 543
661.183.28 : 66.066 : 546.72

PROCEDEU DE SCHIMB IONIC PENTRU SEPARAREA ȘI CONCENTRAREA FIERULUI DIN HIDROXIZI DE SILICIU DE PRECIPITARE.

LUMINIȚA VLĂDESCU *

În lucrare este descris un procedeu simplu de schimb anionic care permite concentrarea fierului și separarea sa de toți cationii prezenți în hidroxizii de siliciu de precipitare. Metoda se bazează pe reținerea selectivă a fierului în rășina schimbătoare de anioni din soluții de HCl 6 M și eluarea cantitativă a celorlalți ioni. După efectuarea separării fierul poate fi eluat cu HCl 0,1 M, într-un volum mic de soluție. Deoarece cationii din hidroxizii de siliciu de precipitare pot fi aduși în soluție prin acțiunea HCl conc. asupra produsului de analizat, soluția obținută poate fi supusă direct procedeului de separare și concentrare, fără a mai fi necesară adăugarea altor reactivi.

Utilizarea practică a hidroxizilor de siliciu de precipitare necesită obținerea lor cu un grad înalt de puritate.

Controlul analitic al acestor produși, presupune determinarea cantitativă a fierului aflat în urme, în prezență de Na, K, Ca, Mg și de concentrații mari de H_3O^+ datorită dezagregării acide a probelor.

Deși ionii menționați nu formează combinații complexe colorate cu reactivii care stau la baza unor metode sensibile de determinare spectrofotometrică a fierului [1—4], prezența acestora în soluție poate influența asupra valorii absorbanței, prin modificarea tăriei ionice, sau prin consum de reactiv. De asemenea, o aciditate mare a soluției de analizat necesită adăugarea unor cantități importante din alte substanțe, pentru aducerea pH-ului la valoarea cerută de metoda de determinare, cu consecințe asupra modificării tăriei ionice. În aceste condiții, vor apare erori în determinare și din cauza compoziției diferite a soluției de analizat și a soluției etalon.

În scopul determinării cantitative a fierului din hidroxizi de siliciu de precipitare, în prezenta lucrare se propune un procedeu simplu de schimb ionic care permite, atît separarea fierului de toți ceilalți cationi aflați în proba de analizat, cît și concentrarea sa.

Manuscris primit la data de 1 octombrie 1981.
* Asist. dr., Catedra Chimie analitică

Partea experimentală. Materiale și aparate

— Rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3;
— rășina schimbătoare de anioni Vionit AT-1 puternic bazică;
— soluții apoase cu titru cunoscut de fier (III), calciu și magneziu;
— soluții apoase de HCl 0,1—7 M;
— soluții de Feron 10^{-2} M și Eriochrom negru T 0,1 M;
— soluție apoasă de Complexon III 10^{-2} M;
— soluție tampon clorură de amoniu — amoniac;
— soluție de NaOH 1 M;
— Murexid și Erio T în NaCl 1 : 100;
— spectrofotometru SPECOL Karl Zeiss Jena.

Experiențele de schimb ionic au fost efectuate în coloane de sticlă de 15 cm lungime, cu diametru de 1 cm, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu șlif, iar la partea inferioară cu un robinet. În coloane s-au introdus cîte 7 g de rășină schimbătoare de ioni umflată în apă. Rășinile au fost purificate și activate în formele ionice H^+ (cationitul) și Cl^- (anionitul), sub acțiunea unei soluții de HCl 7 M și apoi au fost spălate cu apă distilată pînă la probă negativă pentru ionii Cl^-.

Determinarea cantitativă a ionilor studiați a fost făcută, fie spectrofotometric cu Feron pentru fier [1] și Eriochrom negru T pentru Mg și Ca [5], fie prin titrare cu Complexon III în cazul cantităților mai mari de Ca și Mg [6].

Rezultate și discuții

În scopul stabilirii condițiilor optime de lucru s-a studiat comportarea la schimb ionic a fierului, calciului și magneziului în prezență de HCl.

Astfel, s-au trecut pe rînd prin coloanele cu rășină pretratată cu soluție de HCl de o anumită concentrație, probe conținînd cantități cunoscute din ionii de studiat în prezență de 15 ml soluție de HCl de concentrația folosită pentru pretratare. S-a spălat coloana cu HCl de aceeași concentrație. Efluentul de la trecerea probei prin coloană și de la spălarea acesteia cu acid, s-a colectat în cilindrii gradați de 20 ml și a servit pentru determinarea cantitativă a ionului nereținut de rășină. Cantitatea de ion fixat în rășină s-a determinat după eluare (tabelul 1).

Influența concentrației de acid clorhidric asupra comportării la

Rășina		HCl conc. M	Fe (III)		
Tip	Forma ionică		În probă mg	Determinat	
				în rășină mg	în soluție mg
Vionit CS—3	H^+	7	0,560	—	0,560
		6	0,560	—	0,554
		4	0,560	—	0,550
		2	0,560	0,242	0,325
		1	0,560	0,500	0,054
Vionit AT—1	Cl	7	0,560	0,560	—
		6	0,560	0,555	—
		4	0,560	0,420	0,133
		2	0,560	0,053	0,510
		0,5	0,560	—	0,558
		0,1	0,560	—	0,562

Rezultatele din tabelul 1 arată că Mg și Ca nu sînt reținuți nici în rășina schimbătoare de cationi, nici în rășina schimbătoare de anioni din soluții de HCl 2—7 M. Nefixarea acestor elemente în rășina schimbătoare de anioni se explică prin existența lor în soluție sub formă de cationi Mg^{2+} și Ca^{2+} care sînt respinși de către anioniți. Regăsirea cantitativă a aceloraşi ioni, după trecerea printr-o rășină schimbătoare de cationi, se datorește eluării lor de către soluția de HCl folosită. Nu s-au făcut experiențe de schimb ionic cu sodiu și potasiu deoarece este de așteptat ca aceștia să prezinte o comportare analoagă cu a calciului și magneziului.

În cazul fierului, se observă că el este fixat cantitativ în anionit din soluții de HCl 6—7 M și numai parțial din soluție de HCl 4 M. În aceleași condiții de concentrație în HCl, fierul este exclus de către rășina schimbătoare de cationi. Această comportare se datorește existenței clorocomplexilor superiori $FeCl_3$ și $[FeCl_4]^-$. La concentrații mici de HCl (0,1—0,5 M), cînd fierul se află în soluție sub formă de cationi Fe^{3+}, el este exclus de către anionit și se regăsește integral în efluent. Reținerea parțială a fierului în cationit din soluții de HCl 1—2 M se explică prin scăderea afinității rășinii pentru cationii cu volum mai mare și sarcină mai mică $[FeCl]^{2+}$ și $[FeCl_3]^+$ care există în aceste condiții, precum și prin acțiunea eluantă a acidului clorhidric.

Deci, fierul poate fi separat de Ca și Mg prin fixarea sa selectivă într-o rășină schimbătoare de anioni din soluții de HCl 6—7 M. După îndepărtarea totală a celorlalți ioni prin spălarea coloanei cu HCl 6 M, fierul poate fi eluat cu HCl 0,1 M și determinat apoi cantitativ.

Metoda de separare a fost verificată pe amestecuri sintetice ce conțineau cantități cunoscute de Fe (III), Ca și Mg. După cum se vede din tabelul 2, există o bună concordanță între cantitățile luate în probă și cele determinate după separare.

În continuare, reținerea cantitativă a fierului din soluții de HCl 6 M și eluarea sa din anionit într-un volum mic cu soluție de HCl 0,1 M s-a folosit pentru concentrarea acestui element din soluții diluate. Rezultatele

Tabelul 1

schimb ionic a elementelor Fe(III), Ca(II) și Mg(II).

Ca (II)			Mg (II)		
În probă mg	Determinat		În probă mg	Determinat	
	în rășină mg	în soluție mg		în rășină mg	în soluție mg
0,400	—	0,389	0,460	—	0,452
0,400	—	0,403	0,460	—	0,456
0,400	—	0,439	0,460	—	0,463
0,400	—	0,435	0,460	—	0,455
0,400	0,278	0,126	0,460	0,310	0,160
0,400	—	0,392	0,460	—	0,449
0,400	—	0,410	0,460	—	0,454
0,400	—	0,392	0,460	—	0,463
0,400	—	0,387	0,460	—	0,453
0,400	—	0,395	0,460	—	0,440
0,400	—	0,460	0,460	—	0,458

Tabelul 2

Separarea unor amestecuri sintetice de Fe(III), Ca(II) și Mg(II), prin schimb anionic.

Fe (III)		Ca (II)		Mg (II)	
In probă mg	Determinat după separare mg	În probă mg	Determinat după separare mg	În probă mg	Determinat după separare mg
1,120	1,122	0,400	0,398	0,460	0,455
0,560	0,558	0,400	0,403	0,460	0,453
0,560	0,556	4,000	3,987	4,600	4,589
0,056	0,052	12,000	12,003	13,800	13,792

din tabelul 3 arată că pornind de la soluții diluate de fier, în urma procedeului de schimb anionic, fierul se poate regăsi cantitativ în 25 ml soluție, într-o concentrație care să permită determinarea sa spectrofotometrică.

Tabelul 3

Concentrarea fierului din soluții diluate, cu ajutorul rășinilor schimbătoare de anioni în prezență de HCl 6M.

Soluția inițială			Soluția finală (după separare)		
CantitateFe mg	Volum soluție ml	Concentrație mg/ml	Cantitate Fe mg	Vol., soluție ml	Concentr. mg/ml
0,560	50	0,011	0,558	25	0,022
0,056	50	0,0011	0,060	25	0,002
0,056	100	0,0005	0,055	25	0,002
0,056	200	0,0002	0,058	25	0,002

Metoda de separare și concentrare a fost aplicată pentru determinarea fierului din hidroxizi de siliciu de precipitare. În acest scop, prin coloana cu rășină Vionit AT-1 pretratată cu HCl 6 M, s-au trecut cu viteza de 0,5 ml/min., 50 ml soluție obținută prin acțiunea a 25 ml HCl conc. asupra unei mase exact cîntărite dintr-o probă de hidroxid de siliciu

Tabelul 4

Rezultatele determinării fierului din probe de hidroxizi de siliciu de precipitare, după separare și concentrare cu schimbători de anioni.

Proba de analizat		Conținut			
Tip	Cantitate	Fe		F_2O_3	
	g	g	%	g	%
A	10,5558	0,0026	0,024	0,0037	0,035
	11,5830	0,0024	0,020	0,0034	0,029
	2,6114	0,0006	0,023	0,0008	0,030
B	2,6922	0,0010	0,036	0,0014	0,052
	4,2376	0,0018	0,042	0,0026	0,061
	3,7570	0,0014	0,037	0,0020	0,053

de precipitare. După spălarea coloanei cu 10 ml HCl 6M și apoi cu 10 ml apă distilată, s-a eluat fierul cu soluție de HCl 0,1 M.

Rezultatele aplicării acestei metode pe soluții obținute pornind de la două tipuri de hidroxizi de siliciu de precipitare, date în tabelul 4, arată o bună reproductibilitate a metodei.

Concluzii

Prin folosirea unei rășini schimbătoare de anioni puternic bazice în forma Cl^- și a soluției de HCl 6 M se poate realiza separarea sa de calciu, magneziu și elementele alcaline, precum și concentrarea sa în anionit, de unde poate fi eluat cu un volum mic de HCl 0,1 M.

În acest fel, se realizează atît concentrarea fierului aflat în concentrație mică în soluția obținută prin dezagregarea probelor, cît și separarea sa de toți ceilalți cationi prezenți în produșii de analizat.

Deoarece trecerea cantitativă în soluție a cationilor din probele de hidroxizi de siliciu de precipitare se poate face în mod rapid, sub acțiunea acidului clorhidric concentrat, această soluție poate fi folosită ca atare în procedeul de separare și concentrare a fierului, fără a mai fi necesară adăugarea altor reactivi.

Deci, în urma aplicării procedeului de schimb anionic, fierul se regăsește într-o soluție slab acidă, în concentrație mai mare decît în soluția supusă analizei și în absența celorlalți ioni din probă, condiții optime pentru determinarea sa cantitativă printr-o metodă spectrofotometrică.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. H. Yoe*, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 1932, p. 4139.
2. *A. J. Eaton*, Anal. Chim. Acta, *78*, 1975, p. 224.
3. *J. H. Woods, M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *13*, 1941, p. 551.
4. *M. Zimmermann*, ,,Photometric Metal and Water Analyisis'', W.V.C., M.B.H., Stuttgart, 1962, secțiunile B-b 6/2 (61) și 6/2 (61).
5. *E. Aubary, M. N. Harvey*, Anal. Chem., *25*, 1953, p. 498.
6. *C. Liteanu, E. Hopirtean*, ,,Chimia analitică cantitativă. Volumetria'', Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.

Ion Exchange Procedure for the Separation and Concentration of Iron from Silicium Hydroxide

In this paper a procedure for the concentration and the separation of iron from other cations present in silicium hydroxide is described. The method is based on the selective retention of iron in an anion exchange resin from 6 M HCl solution and quantitative elution of other cations. After separation iron may be eluted with 0,1 M HCl. The solution obtained by the action of concentrated HCl on the silicium hydroxide sample may be directly employed in the concentration and separation procedure.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 669.532
541.135.2

INFLUENȚA PROCESELOR DE DIFUZIE ÎN STARE LICHIDĂ ASUPRA CREȘTERII COMPUȘILOR INTERMETALICI PRIN CRISTALIZARE DIRIJATĂ

SUZANA GÂDEA, N. PETRESCU, MARIA PETRESCU*

Sînt stabilite condițiile cantitative de creștere a compusului intermetalic InSb prin trei procese speciale de solidificare dirijată și anume creșterea epitaxială din topitură, creșterea din soluții metalice nestoechiometrice și creșterea prin metoda deplasării solventului. În stabilirea condițiilor critice de creștere sînt utilizate date experimentale obținute prin marcare radioactivă privind difuzia indiului în aliajele lichide din sistemul In—Sb.

Introducere

Utilizarea în scopuri tehnologice a compușilor intermetalici depinde de puritatea și perfecțiunea lor structurală, caracteristici afectate în mod hotărîtor de condițiile de cristalizare. Procesele de cristalizare dirijată permit obținerea unor cristale de compuși intermetalici cu caracteristici structurale și proprietăți prestabilite, cu condiția ca parametrii cantitativi ai procesului de solidificare să fie cunoscuți și controlați cu precizie. Dintre factorii ce influențează procesele de cristalizare ale unor faze pluricomponente cum sînt compușii intermetalici un rol decisiv îl dețin fenomenele de transport atomic în topitură.

În prezenta lucrare sînt utilizate date experimentale proprii asupra difuziei în aliajele lichide In-Sb pentru stabilirea condițiilor de creștere a compusului intermetalic semiconductor InSb prin trei procedee noi de solidificare dirijată și anume: I. creșterea epitaxială din topitură; II. creșterea din soluție metalică; III. creșterea prin metoda deplasării solventului.

I. Determinarea condițiilor critice de creștere epitaxială din topitură a compusului InSb.

Principial, creșterea epitaxială a compușilor intermetalici din topitură (1) se produce pe un substrat introdus într-o soluție diluată a compusului la o temperatură inițial ușor deasupra temperaturii lichidus a

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.
* Prof. dr. doc. ing., Catedra Metalurgie fizică; Prof. dr. ing. Catedra Metalurgie neferoasă; Prof. dr. ing, Catedra Metalurgie fizică.

soluției. După o perioadă de menținere pentru dizolvarea și curățirea suprafeței substratului, temperatura este coborîtă după un regim programat pînă la o valoare ușor sub temperatura lichidus. În acest mod compusul cristalizează din topitură formînd pe suprafața suportului un strat epitaxial cu grosime reglabilă de ordinul zecilor de microni, cu posibilitate de obținere de joncțiuni n—p.

Creșterea compusului elimină în topitură excesul de solvent. Pentru o suprafață de creștere plană, transportul difuziv unidirecțional cu originea axei x la interfața solid/lichid este exprimat prin ecuația :

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + R\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} \tag{1}$$

unde D este coeficientul de difuzie al solventului și R viteza de deplasare a frontului de solidificare. Pentru o grosime mică a stratului epitaxial se admite aproximația interfeței staționare (2).

$$D\left|\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right| \gg R\frac{\partial c}{\partial x} \tag{2}$$

și ecuația (1) ia forma :

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3}$$

cu condițiile la limită :

$$t = 0 \qquad c = c_0 \quad \text{pentru orice } x \tag{4}$$

$$x = \infty \qquad c = c_0 \quad \text{pentru orice } t \tag{5}$$

$$\Delta c_i = \frac{\alpha}{m}\, t, \tag{6}$$

unde α este viteza de solidificare și m panta curbei lichidus în diagrama de echilibru fazic.

Cu aceste condiții soluția ecuației diferențiale (3) este :

$$c_{(x,t)} = c_0 + \frac{\alpha}{m}\, t\, 4\, i^2 \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \tag{7}$$

și :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{2\alpha}{m}\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \tag{8}$$

Viteza R de creștere a stratului epitaxial este determinată de viteza cu care solventul este eliminat de la frontul de cristalizare, prin difuzie în topitură :

$$D\left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = R\cdot c_{(0,t)}\cdot(1-k) \tag{9}$$

Pentru un coeficient de distribuție subunitar și foarte mic ($k \ll 1$) și neglijînd variația concentrației soluției în intervalul de timp de la 0 la t, deci admițînd $c_{(0,t)} = c_0$, rezultă :

$$R = \frac{2\alpha}{m\, c_0} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \tag{10}$$

Grosimea L a stratului epitaxial crescut în timpul t va fi deci :

$$L = \int_0^t R\, \mathrm{d}t = \frac{4}{3} \cdot \frac{\alpha}{m\, c_0} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot t^{2/3} \tag{11}$$

Determinările experimentale asupra coeficientului de autodifuzie al indiului în sistemul de aliaje lichide In-Sb furnizează informații de difuzivitate pentru calculul condițiilor de creștere epitaxială a compusului semiconductor InSb din soluții de diverse compoziții. Alegînd soluția lichidă Sb+80 % In, cu exces de indiu în raport cu compoziția echiatomică a compusului InSb, valorile mărimilor specifice necesare pentru parametrizarea procesului de creștere epitaxială sînt : $c_0 = 80\,\%$ at ; $m = 7{,}2°\mathrm{C}/\%$ at ; $D = 5{,}43 \times 10^{-5}$ cm^2/sec, ultima valoare fiind calculată din ecuația $D = (29{,}06 \pm 1{,}29) \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left[-\frac{2326 \pm 392}{RT}\right]$, stabilită experimental.

Aproximația interfeței staționare presupune îndeplinirea condiției (2), care se poate retranscrie în forma :

$$\frac{\alpha}{m}\left[\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \gg \frac{4\alpha^2 t}{m^2 c_0 \sqrt{\pi}}\left[i\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right] \tag{12}$$

deci

$$\frac{4\alpha t}{m\, c_0 \sqrt{\pi}} \ll 1 \tag{13}$$

ceea ce pentru soluția Sb + 80 % In pretinde respectarea inegalității :

$$\alpha t \ll 255 \tag{14}$$

În limitele acestei condiții se aleg valorile extreme $5 < \alpha t < 50$ și se propun trei viteze de răcire ($\alpha = 10^{-2}$. C/sec ; $\alpha = 5 \times 10^{-3°}$ C/sec ; $\alpha = 10^{-3}$. C/sec) cărora le corespund următoarele valori extreme pentru durata de creștere a stratului epitaxial : $t = 5.10^2 \div 5.10^3$ sec : $t = 10^3 \div 10^4$ sec ; $t = 5.10^3 \div 5.10^4$ sec).

Cu aceste date și cu valoarea experimentală a coeficientului de autodifuzie al indiului s-au construit curbele din figurile 1a, 1b, 1c reprezentînd ecuația (7) pentru diverse condiții de creștere. În aceste reprezentări grafice distanța de difuzie la care se realizează $\Delta c = c - c_0 = 0$ poate fi adoptată ca înălțime a coloanei de lichid din care se produce creșterea epitaxială

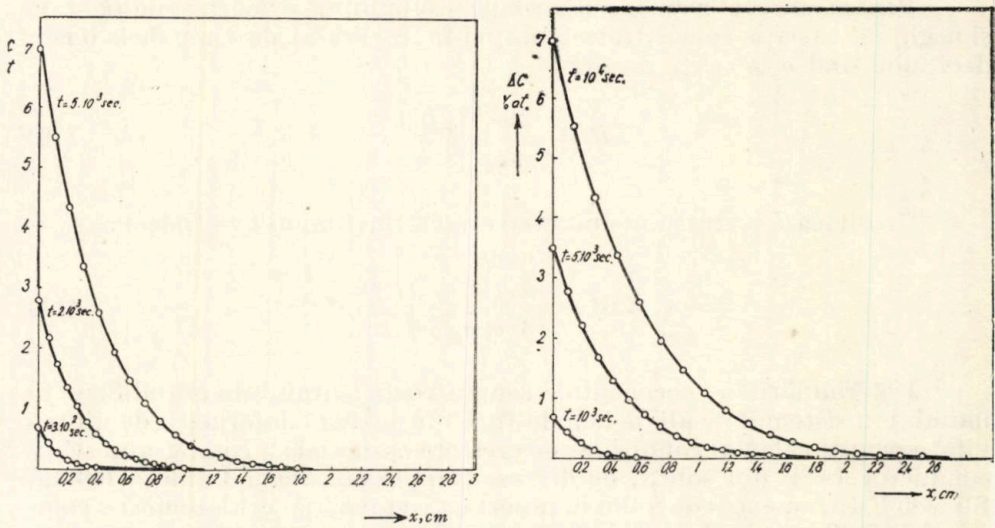
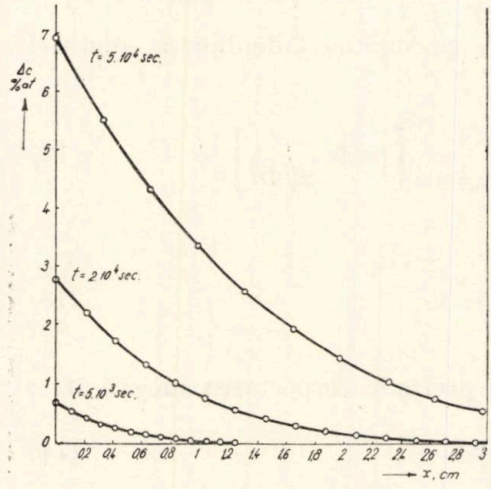


Fig. 1. — Variația concentrației indiului în lichidul din fața frontului de cristalizare la creșterea epitaxială a compusului InSb din topitura Sb + 80 % at. In, pentru diverse durate t de creștere :

a) viteza de răcire $\alpha = 10^{-2}$°C/sec *b*) viteza de răcire $\alpha = 5 \cdot 10^{-3}$°C/sec



c) viteza de răcire $\alpha = 10^{-3}$°C/sec

a compusului. Se constată din figurile 1a—1c că o coloană de lichid de circa 2 cm seste satisfăcătoare pentru creșterea epitaxială a compusului InSb în întreaga gamă de condiții de creștere α, t propuse, cu excepția duratelor lungi la viteză de răcire mică (fig. 1c).

Condiția de menținere a caracterului plan al interfeței solid/lichid pretinde adoptarea unui gradient termic în lichid la frontul de cristalizare $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0}$, suficient de abrupt pentru a se evita instalarea subrăcirii constituționale (fig. 2a). Interpretînd subrăcirea constituțională ca un efect al variației temperaturii lichidus T a topiturii din fața frontului de cristalizare unde s-a acumulat solventul, rezultă pentru gradientul termic critic condiția

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} \geqslant \left(\frac{\partial T_l}{\partial x}\right)_{x=0} = -m\frac{\partial c}{\partial x} \tag{15}$$

sau, utilizînd relația (8) :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} \geqslant 2\alpha\sqrt{\frac{t}{\pi D}} \tag{16}$$

În relația (16) singura mărime caracteristică aliajului este coeficientul de difuzie D al solventului în topitură. Utilizînd valoarea experimentală a lui D în topitura Sb+80 % at Sb, s-au construit curbele din figura 2b care indică gradientul termic critic pentru menținerea frontului de cristalizare plan la creșterea epitaxială a compusului InSb.

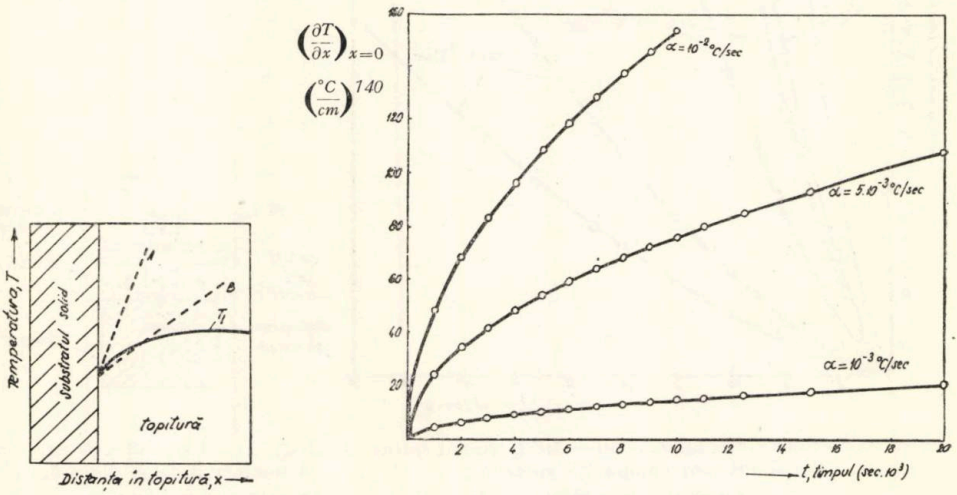


Fig. 2 — Gradientul termic critic pentru suprimarea subrăcirii constituționale ;

a) relația între gradientul termic ($\partial T/\partial x$) și gradientul temperaturii lichidus ($\partial T/\partial x$)

A. subrăcire constituțională absentă

B. subrăcire constituțională prezentă

b) valorile gradientului termic critic pentru creșterea epitaxială a compusului InSb din topitura Sb × 80 % at. In, în diverse condiții de cristalizare (α, t).

Grosimea L a stratului epitaxial de compus InSb calculată cu relația (11) pentru diverse viteze de răcire α este reprezentată grafic în figura 3 în funcție de timpul de creștere t, utilizînd două topituri de compoziție diferită. Parametrul care se modifică la schimbarea compoziției topiturii este coeficientul de difuzie, și deși pentru compozițiile luate în considerare (80 % In, respectiv 70 % In) coeficientul de autodifuzie al indiului nu are valori mult diferite, efectul său asupra grosimii stratului epitaxial este foarte pronunțat.

II. Determinarea condițiilor critice de creștere a monocristalelor de InSb din soluții nestoechiometrice

În comparație cu metoda Czochralsky de creștere a monocristalelor de compuși intermetalici din topituri stoechiometrice, în care rolul dominant revine transportului termic, în metodele de creștere din soluție, deci din topituri nestoechiometrice, rolul dominant îl dețin procesele de transport de masă. Întrucît convecția în topitură constituie o sursă de instabilitate a interfeței solid/lichid, pentru creșterea monocristalelor de compuși din soluție este necesar un dispozitiv de tipul celui propus în lucrarea (3) în care transportul de masă în topitură în zona din fața frontului de soli-

dificare este pur difuziv (zona I din fig. 4). În regiunea II are loc amestecarea topiturii în mod forțat sau prin curenți de convecție, cele două regiuni I și II fiind separate printr-o diafragmă poroasă.

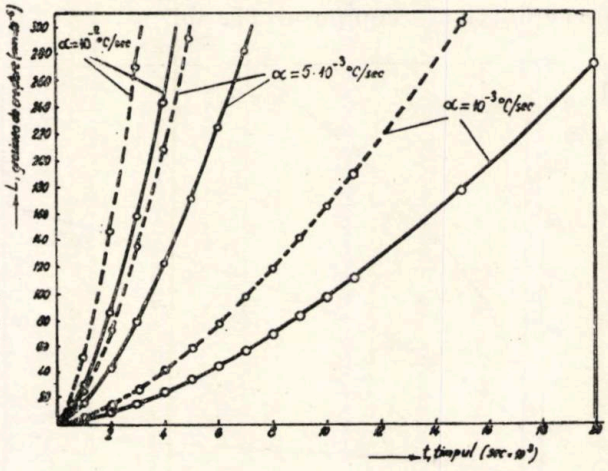


Fig. 3 — Grosimea stratului de compus InSb crescut epitaxial din topituri de compoziție diferită ;
——— topitura Sb + 80 % at. In
– – – – – – topitura Sb + 70 % at. In

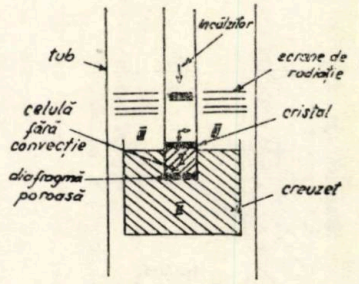


Fig. 4. — Dispozitiv de creștere a monocristalelor din soluție
I topitură liniștită
II topitură agitată prin convecție
III fază gazoasă

O condiție limitativă esențială la creșterea compușilor din soluții nestoechiometrice o constituie evitarea apariției subrăcirii constituționale deoarece acest fenomen destabilizează frontul de cristalizare plan. Pornind de la o relație generalizată propusă în lucrarea (3) pentru subrăcirea constituțională într-un sistem pluricomponent se obține următoarea expresie pentru viteza maximă de creștere a interferenței stabile :

$$V_{\max} = \frac{D^{\circ} G_l}{\sum_{i=1}^{n} \frac{(\partial T_l/\partial N^i) \cdot (k_0^i - 1)\, N^i(0)}{D^i/D^{\circ}}} \tag{17}$$

unde D° este coeficientul de difuzie al solventului ; D^i coeficientul de difuzie al componentului i ; G_l gradientul de temperatură în lichid ; $\partial T_l/\partial N^i$ valoarea medie a pantei lichidus ; $k_0^i = n_s^i/N^i$ în care n_s^i și N^i reprezintă numărul de atomi i pe unitatea de volum de solid, respectiv de lichid ; N^i concentrația componentului i în lichidul de la interfața solid/lichid.

Pentru un sistem bicomponent ec. (17) devine :

$$V_{\max} = \frac{D G_l}{(\partial T_l/\partial X)\ (k_0 - 1)\ X(0)} \tag{18}$$

unde D este coeficientul de difuzie și k_0 coeficientul de distribuție al elementului solubil, $X(0)$ concentrația acestuia în lichid la frontul de solidi-

ficare, iar $\partial T_l/\partial X$ panta curbei lichidus. În aplicarea relației (18) la sistemul InSb — In am utilizat date experimentale pentru mărimile dependente de temperatură (D, k_0 și $\partial T_l/\partial X$) în scopul deducerii unor valori concrete pentru vitezele maxime admisibile la creșterea compusului InSb din soluție. Pentru o bună precizie am abandonat ipoteza simplificatoare uzuală privind constanța pantei curbei lichidus $\partial T_l/\partial X$ și a coeficientului de distribuție k_0, și ne-am propus stabilirea dependenței de concentrație a acestor mărimi.

Presupunînd pentru curba lichidus corespunzătoare cristalizării compusului In-Sb în diagrama de echilibru fazic InSb-In (fig. 5a) o dependență exponențială, am obținut printr-o prelucrare a datelor prin metoda regresiei liniare următoarea ecuație:

$$X^{Sb} = 45{,}32 \; e^{-7530/RT_l} \tag{19}$$

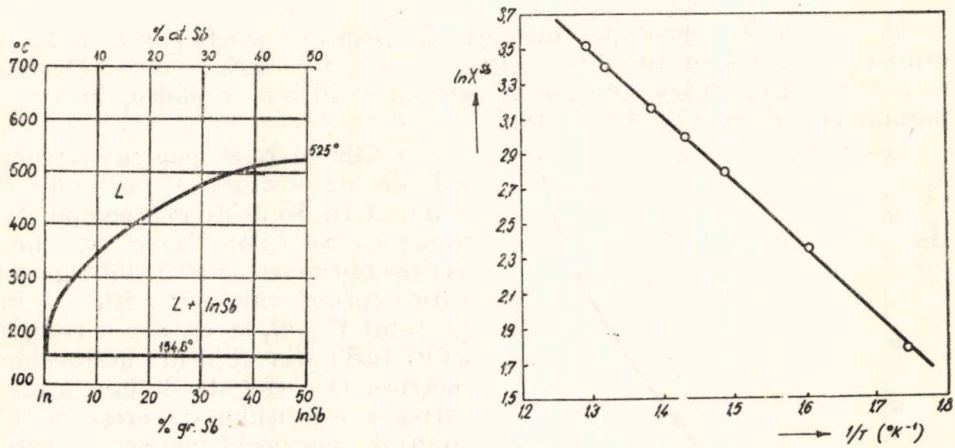


Fig. 5 — Reprezentarea curbei lichidus de separare a compusului InSb din topituri nestoechiometrice cu exces de indiu;

a) în diagrama de echilibru fazic *b*) prin ecuația (19)

Dreapta rezultată prin logaritmarea relației (19) este reprezentată grafic în figura 5b; punctele (figurate prin cercuri) reprezintă compoziții citite pe curba lichidus a diagramei de echilibru fazic (fig. 5a) și așezarea lor perfectă pe dreaptă atestă că ec. (19) pe care o propunem este o expresie perfect adecvată pentru curba lichidus a compusului InSb în sistemul InSb-In. Utilizînd relația (19) se obține:

$$\frac{\partial T_l}{\partial X} = \frac{R \cdot T_l^2}{7530} \cdot \frac{1}{X} \tag{20}$$

Înlocuind expresia (20) în relația (18) rezultă:

$$\frac{V_{max}}{G_l} = \frac{7530\, D}{RT_l^2 (k_0 - 1)} \tag{21}$$

Introducînd în relaţia de definiţie a coeficientului de distribuţie k_0, expresia (19) verificată anterior pentru variaţia cu temperatura a concentraţiei elementului solubil în topitură la frontul de solidificare rezultă :

$$k_0 = \frac{\rho_s^{InSb}}{\rho_l^{soluţie}} \cdot \frac{M^{Sb} - M^{In}}{M^{InSb}} + \frac{M^{In}}{M^{InSb}} \cdot \frac{e^{\frac{7530}{RT_l}}}{45{,}32} \qquad (22)$$

unde ρ reprezintă densităţile, iar M masa moleculară a compusului, respectiv masele atomice ale componenţilor din sistemul In-Sb.

Valorile necesare în ec. (21) pentru coeficientul de difuzie al stibiului în topituri In-Sb le-am dedus din valorile coeficientului de difuzie al indiului determinate experimental aplicînd relaţia propusă de Lamm (4) şi Dullien (5)

$$\left(\frac{X_1}{D_{11}} + \frac{X_2}{D_{22}}\right) \cdot \left(\frac{\delta}{r}\right)^2 = \frac{8N^{2/3}}{RT} \cdot V_m^{1/3}. \qquad (23)$$

în care X_i şi D_{ii} reprezintă concentraţia, respectiv coeficientul de autodifuzie al componentului i în soluţie, V_m şi η reprezintă volumul molar, respectiv cviscozitatea soluţiei; N este numărul lui Avogadro, iar δ/r un parametru adimensional $\simeq 1{,}18$.

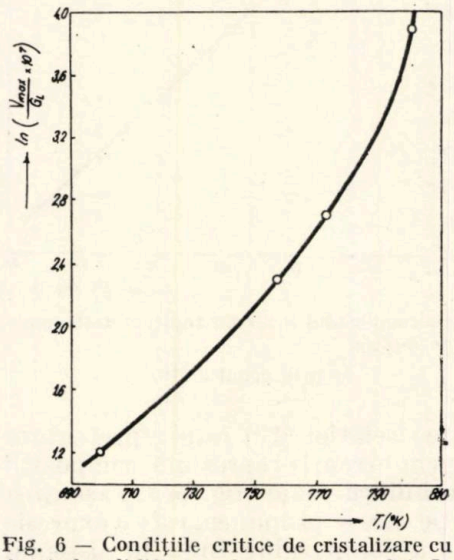


Fig. 6 — Condiţiile critice de cristalizare cu front de solidificare plan a compusului In Sb din topituri nestoechiometrice.

Utilizînd datele pentru coeficientul de autodifuzie al stibiului în topituri In-Sb de diverse compoziţii, aplicarea relaţiilor (21) şi (22) ne-a permis obţinerea curbei din figura 6 care exprimă valoarea critică a raportului V_{max}/G_l la creşterea compusului InSb din topituri nestoechiometrice. O astfel de definire cantitativă a condiţiilor de creştere din topituri nestoechiometrice asigură obţinerea monocristalelor de compus prin cristalizare la temperaturi mai joase decît din topitura stoechiometrică. Evident că o temperatură mai joasă de cristalizare a compusului are numeroase consecinţe favorabile: micşorarea impurificării cu materialele străine în contact cu topitura, încorporarea în cristal a unui număr mai redus de defecte structurale, reducerea presiunii de vapori a componentului volatil, simplificarea aparaturii ş.a.

III. Determinarea mecanismului creşterii compusului InSb prin metoda deplasării solventului.

Spre deosebire de metodele precedente în care creşterea compusului se produce dintr-un volum relativ mare de topitură, în metoda deplasării solventului volumul de lichid din care cristalizează compusul este redus la

un film subțire de grosime submilimetrică, care se deplasează în solid sub acțiunea unui gradient termic. Denumirea de topire zonară sub gradient de temperatură aplicată inițial (6) este improprie datorită unor diferențieri mari față de topirea zonară : dimensiune mai redusă a zonei topite, absența unui încălzitor mobil, conținutul mare de solvent în zonă care îi permite acesteia să fie lichidă la o temperatură mult mai scăzută decît temperatura de topire a solidului prin care se deplasează. Pe lîngă avantajele legate de cristalizarea la temperatură mai joasă decît punctul de topire al compusului, metoda deplasării solventului posedă posibilități interesante ca de exemplu : crearea joncțiunilor $p-n$ sau $n-p$ în interiorul compusului prin deplasarea unui film lichid în care solventul este după caz donor sau acceptor, crearea de joncțiuni multiple $n-p-n$ sau $p-n-p$, creșterea de monocristale fără un contact între material și creuzet ș.a.

Analiza teoretică (7) a migrării unei zone lichide sub gradient termic ia în considerare atît limitarea procesului de către difuzie cît și cinetica de atașare a atomilor la interfața de creștere prin mecanismele descrise mai jos, cărora le corespund viteze de creștere diferite, conform următoarelor ecuații :

a) avansul unei interfețe solid/lichid uniforme :

$$V_c = \frac{D(T_0 - T_c)/[(1-k_0)m\, l\, C_c]}{1-[-D/(1-k_0)mlC_c]\,[(1/\mu_c - 1\mu_0']} \tag{24}$$

b) creșterea prin dislocații elicoidale :

$$V_c = \frac{D(T_0 - T_c)/[(1-k_0)m\, l\, C_c]}{1-[-D/(1-k_0)mlC_c]\, V_c^{-1/2}[1/\mu_c)^{1/2} + (1/\mu_0')^{1/2}]} \tag{25}$$

c) creșterea prin germinare bidimensională :

$$V_c = \frac{D(T_0 - T_c)/[(1-k_0)m\, l\, C_c]}{1-\left[\frac{-D}{(1-k_0)ml\, C_c\, V_c}\right]\left[\frac{A_c}{\ln(\mu_c/V_c)} - \frac{A_0}{\ln(\mu_0'/V_0)}\right]} \tag{26}$$

În aceste relații indicii o și c se referă la suprafața de dizolvare, respectiv de creștere a compusului în și din zona lichidă ; l reprezintă grosimea zonei topite, μ_c și μ_0' coeficienții cinetici de atașare a atomilor la suprafața de creștere respectiv de dizolvare, A_c și A_0 coeficienții energiei de activare la suprafața de creștere respectiv de dizolvare, $m = (T_0 - T_c)/(C_0^x - C_c^x)$ unde T și C^x reprezintă temperatura respectiv concentrația elementului solubil în lichidul de la cele două interfețe.

Determinările experimentale ale coeficienților de difuzie în soluțiile topite ale compusului InSb cu conținut variabil de indiu pot ficorelate, într-o tratare cantitativă, cu datele experimentale (7, 8), rezultate din experiențele de creștere a compusului InSb din topitura cu ~80% at. In.

Utilizînd aceste date experimentale am calculat coeficienţii cinetici de ataşare A_c şi A_0 a atomilor la suprafaţa de creştere respectiv de dizolvare, precum şi viteza de creştere V a compusului InSb din soluţia cu 80% at In prin metoda deplasării solventului, luînd în considerare cele mai probabile mecanisme de creştere, mecanismul b) — prin dislocaţii elicoidale — şi mecanismul c)—prin germinare bidimensională. Calculele au fost efectuate cu ecuaţiile (25) şi (26) pentru cîte două direcţii cristalografice de creştere, respectiv direcţiile <110>. si <111>.

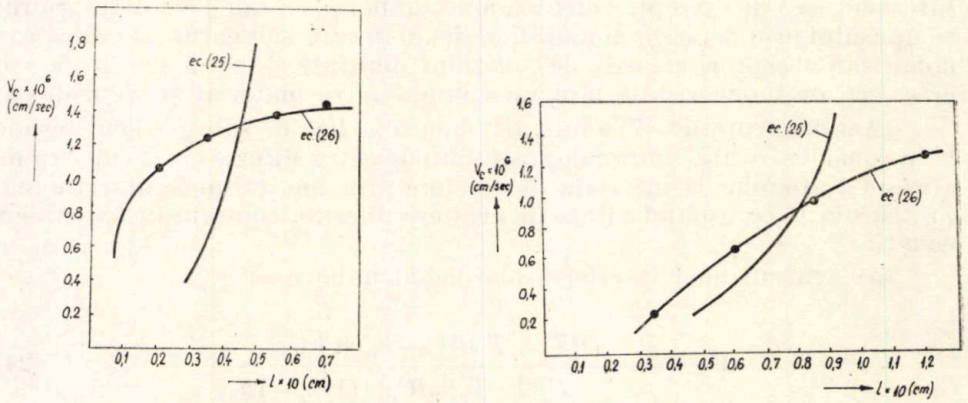


Fig. 7. — Variaţia vitezei de creştere a compusului InSb în funcţie de lăţimea zonei topite în metoda deplasării solventului, calculată din date de difuzie în două ipoteze:
ec. (25) mecanism de creştere prin dislocaţii elicoidale
ec. (26) mecanism de creştere prin germinare bidimensională
● valori experimentale de creştere
a) creştere în direcţiile ⟨111⟩
b) creştere în direcţiile ⟨110⟩

Rezultatele sînt prezentate în curbele din figurile 7a şi 7b, şi ele pledează net pentru mecanismul de creştere prin germinare bidimensională: vitezele de creştere observate în experienţele de cristalizare a compusului InSb prin metoda deplasării solventului (8) concordă perfect cu vitezele calculate din datele de difuzie aplicînd ecuaţia (26), dar se situează complet în afara reprezentării grafice a ecuaţiei (25).

BIBLIOGRAFIE

1. *J. W. Burns*, Trans. AIME 1968, *242*, p. 432
2. *M. B. Small, J. I. Barnes, J. S. Barnes*, J. Cryst, Growth, 1969, *5*, p. 9
3. *W. A. Tiller*, J. Cryst, Growth, 1968, *2*, p. 69
4. *O. Lamm*, Acta Chem. Scand, 1954, *8*, p. 1120
5. *F. A. L. Dullien*, Trans. Faraday Soc. 1963, *59*, p. 856
6. *J. Strassburger*, J. Electrochem Soc. 1969, *116*, p. 640
7. *W. A. Tiller*, J. Appl. Phys. 1963, *34*, p. 2757
8. *R. W. Hamaker, W. B. White*, J. Appl. Phys 1968, *39*, p. 1758 şi J. Electrochem. Soc. 1969, *116*, p. 478

The Influence of the Liquid Stata Diffusion Processes on the Growth of the Intermetallic Compounds by Controlled Solidification

Quantitative conditions are established for the growth of the intermetallic compound InSb by three special processes of controlled solidification, namely epitaxial growth from the melt, growth from nonstoechiometric metallic solutions and growth by the travelling solvent method. In establishing the critical growth conditions, experimental data, obtained by radioactive labelling, are used, concerning the diffusion of indium in the liquid In—Sb alloys.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z. :669—15 :621.43

CU PRIVIRE LA TRANSFORMĂRILE STRUCTURALE CARE SE PRODUC LA TRATAMENTUL TERMIC AL UNOR ALIAJE DIN SISTEMUL Al-Si UTILIZATE ÎN CONSTRUCȚIA MOTOARELOR CU ARDERE INTERNĂ

N. GERU, D. CHIRCĂ*

Îmbunătățirea continuă a parametrilor tehnico-funcționali ai motoarelor cu ardere internă impune perfecționarea tehnologiilor de elaborare și prelucrare a materialelor metalice în vederea obținerii unor caracteristici fizico-mecanice superioare. În fabricația unor astfel de motoare, aliajele din sistemul Al—Si concentrație apropiată de eutectic) aliate cu Mg, Cu, Ni, Fe, Mn, ocupă un loc important fiind utilizate la confecționarea pistoanelor, carterelor, cutiilor de viteză etc.

Caracteristicile fizico-mecanice ale acestor aliaje diferă mult în funcție de compoziția chimică, starea materialelor și condițiile de exploatare ; în prezenta cercetare se urmărește să se stabilească corelația dintre factorii menționați și structura microscopică precum și condițiile de tratament termic care să asigure obținerea unui ansamblu optim de proprietăți mecanice.

Compoziția chimică a aliajelor studiate este dată în tabelul 1. Aliajele 1 respectiv 2 se încadrează în limitele de marcă ale aliajelor ATSi10Mg respectiv ATSi12CuMgNi.

Tabelul 1

Aliaj	Compoziția chimică, %						
	Si	Mg	Cu	Ni	Mn	Fe	Al
1	10,2	0,25	0,1	0,1	0,35	0,4	rest
2	11,8	0,97	1,27	1,2	0,29	0,6	rest
3	10,6	0,92	2,08	1,20	0,27	1,11	rest
4	11,2	3,41	1,21	0,2	0,29	0,52	rest

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981
* Prof. dr. ing., Șef lucrări dr. ing., Catedra Metalurgie fizică

Analiza microscopică a structurilor de echilibru (fig. 1, 2, 3, 4) indică existența unor modificări importante ale naturii și distribuției fazelor ca urmare a unor variații relativ mici ale compoziției chimice.

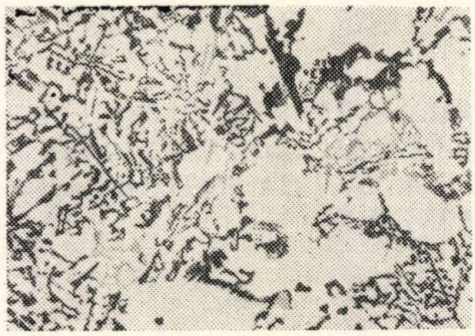


Fig. 1. Microstructura aliajului 1. Faze : (Al) + Mg_2Si ; Atac : 0,5% HF ; Mărire 100 : 1

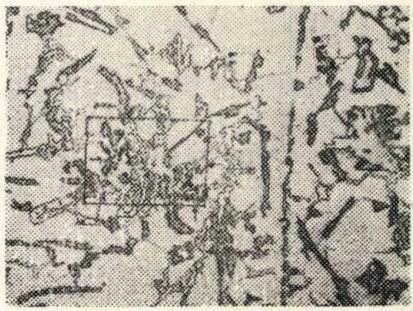


Fig. 2. Microstructura aliajului 2. Faze : (Al) + (Si) + Mg_2Si + Al_2Cu + + Al_3Ni ; Atac : 0,5% HF ; Mărire : 100 :1.

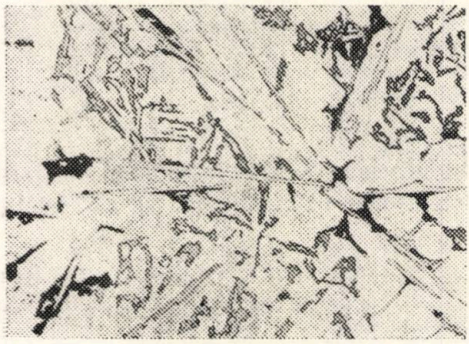


Fig. 3. Microstructura aliajului 3. Faze : (Al) + (Si) + Mg_2Si + Al_2Cu + + Al_3Ni ; Atac : 0,5%HF ; Mărime : 100 : 1

Fig. 4. microstructura aliajului 4. Faze : (Al) + (Si) + Mg_2Si + Al_3Ni + + Al_4Cu_3Ni ; Atac : 0,5% HF ; Mărire : 100 :1.

Influența condițiilor de turnare asupra distribuției fazelor se observă în micrografiile din figurile (5, 6 și 7) realizate pe aliajul 2 turnat în cochilie de aluminiu cu temperatura : 350°C ; 100°C respectiv —10°C.

Caracteristicile mecanice ale aliajelor Al-Si aliate, pot fi sensibil îmbunătățite prin tratament termic de punere în soluție și urmată de îmbătrînire artificială. În vederea determinării parametrilor optimi de trata-

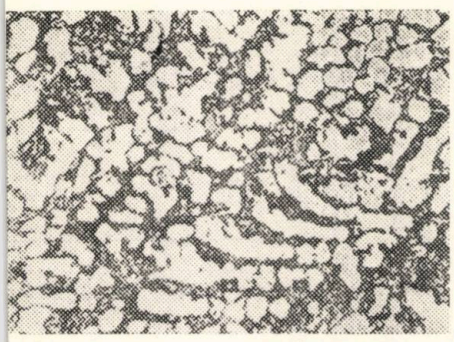


Fig. 5. Microstructura aliajului 2. Starea materialului : Turnat în cochilie de aluminiu cu temperatura de 350°C ; Atac : 0,5 % HF ; Mărire100 : 1.

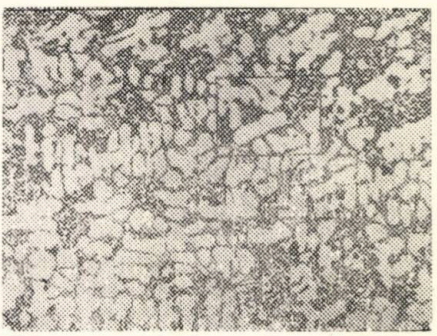


Fig. 6. Microstructura aliajului 2. Starea materialului : Turnat în cochilie de aluminiu temperatura de 100°C. Atac : 0,5 % HF ; Mărire 100 : 1.

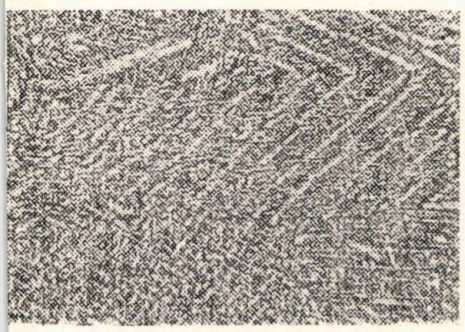


Fig. 7. Microstructura aliajului 2. Starea materialului : Turnat în cochilie de aluminiu cu temperatura de −10°C. Atac : 0,5 % GH ; Mărire 100 : 1.

ment s-a urmărit evoluția în timp a valorilor rezistenței la rupere R, durității HB și alungirii A_5 în procesul de îmbătrînire la temperaturi de menținere diferite. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2.

Structurile tipice după tratamentul termic de punere în soluție și îmbătrînire artificială sînt prezentate în fig. 8 și 9.

Avînd în vedere condițiile foarte diferite de temperatură în care pot funcționa reperele componente ale motoarelor cu ardere internă, cercetarea a urmărit și variația caracteristicilor mecanice funcție de temperatură de încercare. Pentru aliajele 1 și 2 rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 3.

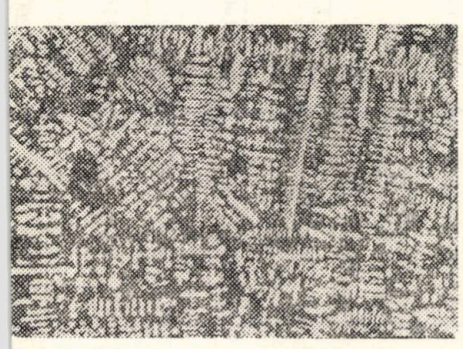


Fig. 8. Microstructura aliajului 1. Starea materialului : îmbătrînit 3 ore la 175°C ; Atac 0,5 % HF ; Mărire 100 : 1.

Fig. 9- Microstructura aliajului 2. Starea materialului : îmbătînit 3 ore la 175° C ; Atac 0,5 HF ; Mărire 100 : 1.

Tabelul 2

Aliaj	Tratament de punere în soluţie	Temperatura de îmbătrînire artificială	Caracteristici mecanice	Timp de menţinere, ore						
				0,5	1	2	3	4	5	8
1	Temp. de menţinere 525°C Timp de menţinere 2 ore	150°C	R daN/mm²	27	27,2	27,7	28	28,5	29	31,5
			HB	98	99	101	102	104	106	116,5
			A_5 %	3,3	3,2	3,1	3	3	3	3,2
		160°C	R daN/mm²	27,4	28	29	30	31,5	32	33
			HB	99,5	102	106	110	116,5	118,5	122,5
			A_5 %	3,6	3,5	3,5	3,5	3	3,1	3,7
		175°C	R daN/mm²	27	29	31,5	33	32	30,5	25
			HB	98	106	116,5	122	118	112	90
			A_5 %	3,5	3,3	3,1	3	3,4	4	6
2	Temp.de menţinere 520°C Timp de menţinere 2 ore	200°C	R daN/mm²	27	28	31	33,2	32	30	25
			HB	97	109	115	124	120	113	88
			A_5 %	3,8	3,6	3,6	3,9	5	6,8	8,2
		150°C	R	23	23,5	25	26	27	28	30,5
			HB	54	56	60	63	67	70	74
			A_5	6,5	6,6	6	5,5	5,7	5,7	6,5
		160°C	R	23	24	26,3	28,5	30,7	32	29
			HB	55	58,5	63	70,3	77,5	82	72
			A_5	7,2	6,7	6,3	6,5	6,2	6,5	7
		175°C	R	23,5	25,1	29,8	35	33	30	20,4
			HB	56	60,5	74	90	83	74	46
			A_5	6,5	6,3	6,1	6	6,4	6,8	8,3
		200°C	R	24,5	27	32,7	32,2	30	26,7	21,1
			HB	59	66	82,6	82	74,5	66	48

Tabelul 3

Temperatura de încercare, °C	R daN/mm²		HB		A_5 %	
	Aliaj 1	Aliaj 2	Aliaj 1	Aliaj 2	Aliaj 1	Aliaj 2
−30	33,8	33,6	126	89	2	4
22	33,0	33,2	122,5	85	3	6,3
100	31,5	30,0	114,5	75	2	7,5
150	24,6	22	84,4	51,5	4	13,4
200	15,5	14	51,3	28,5	8	15,3
250	8,5	12,6	22,7	24,5	20	23
300	5,0	6,5	8,4	6,8	35	33

Concluzii

1. Structuri microscopice cu grad ridicat de dispersie a fazelor și implicit caracteristici mecanice ridicate pot fi obținute direct prin turnare în condițiile unei viteze mari de răcire (turnare în cochilie metalică răcită sub 0°C).

2. În condiții de răcire lentă, după turnare, se pierde identitatea structurii dendritice a soluției solide αA1, eutecticele sînt mult denaturate fazele tinzînd către separări independente.

3. Abaterile de la compoziția chimică, în special în cazul fierului și siliciului, favorizează separarea compușilor aciculari grosolani.

4. Ciclu de tratament termic care conduce la un ansamblu optim de proprietăți mecanice pentru aliajele studiate constă în : tratament termic de punere în soluție (325°C timp de 2 ore) urmat de îmbătrînire artificială (175°C timp de 3 ore).

5. Aliajele 1 și 2 tratate termic conform ciclului de tratament menționat, păstrează caracteristici mecanice acceptabile într-un interval de temperatură cuprins între 0°C și 150°C.

Structural Transformations Produced in the Heat Treatment of Some Al-Si Alloys Used for the Construction of Internal Combustion Engines

The continuous improvement of the technical and functional parameters of internal combustion engines requires the perfection of the elaboration and processing technology of metallic materials for the obtainance of some better physical and mechanical characteristics. In the production of engines, Al—Si alloys alloyed with Mg, Cu, Ni, Fe, Mn are very important because they are used in the production of pistons, carters, gear boxes etc.

The physical and mechanical characteristics of these alloys are different because they depend on the chemical composition, the condition of the material and the exploitation requirements ; the present research establishes the correlation between the above mentioned factors and microscopical structure as well as the conditions of heat treatment which must ensure the obtainance of the optimum mechanical properties.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z. :669.715

MORFOLOGIA, NATURA ȘI COMPOZIȚIA MACROINCLUZIUNILOR DIN ALIAJELE SPECIALE PE BAZĂ DE ALUMINIU

M. IENCIU, P. MOLDOVAN, N. PANAIT, M. BUZATU,
D. MARINESCU*

În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse de autori privind morfologia, natura și compoziția macroincluziunilor din aliajele de aluminiu pentru pistoane care apar în procesul de elaborare și retopire.

Studiul microscopic în lumină reflectată și imaginile de raze X efectuate la microsonda electronică au pus în evidență formarea oxizilor și compușilor oxidici (Al_2O_3, Al_2MgO_4, SiO_2), precum și a unor incluziuni minore dispersate sub formă de rețele și picături (Al_4C_3, AlN, CaS, Cu, Ni, Fe, Mn, K, etc.).

1. Scopul lucrării

Producerea aliajelor de mare puritate, cu proprietăți speciale destinate domeniilor de vîrf ale tehnicii (aeronautica, cosmonautica, energetica nucleară, electronica) impune acordarea unei atenții deosebite rafinării avansate a băii metalice înainte de turnare.

Pentru prevenirea impurificării aliajelor speciale de aluminiu este necesar să se stabilească sursele de impurități, natura și mecanismul formării acestora pe fluxul elaborare-turnare.

Lucrări de cercetare recente pe plan mondial [1—8] au abordat diferite aspecte ale purității aliajelor de aluminiu, precum și ale posibilităților de realizare a procedeelor practice de eliminare a incluziunilor nemetalice, gazelor dizolvate și a impurităților metalice (în special sodiu).

Se pot semnala însă mai puține lucrări privind aceste aspecte în cazul aliajelor de turnătorie.

Această lucrare își propune stabilirea naturii incluziunilor nemetalice frecvent întîlnite în aliajele de aluminiu pentru turnarea pistoanelor

2. Tehnica experimentală

Cercetările s-au efectuat pe pistoane turnate industrial și pe probe elaborate în laborator din aliaj Al Si 12 Cu Ni Mg de compoziție (în % masice) ; 11—13,5 Si ; 0,8—1,5 Cu ; 0,8—1,5 Mg ; 0,8—1,3 Ni ; 0,1—0,2 Ti ;

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981

* Prof. dr. ing. ; Șef lucr. dr. ing. ; Șef lucr. dr. ing. ; Șef lucr. ing. ; As. ing., Catedra Metalurgia metalelor neferoase

0,72 Fe; 0,3 Zn; 0,1Pb, rest Al. Probele au fost examinate prin fractografie optică, măsurînd dimensiunile incluziunilor la microscopul de măsurat MM—1 cu grosimentul 16 X, la microscopul metalografic MC—2 și la microsonda electronică.

3. Rezultate și discuția rezultatelor

Din examinarea probelor s-a constatat că o mare parte din incluziunile nemetalice au dimensiuni de peste 50 μm fiind deci clasificate ca macroincluziuni. Macroincluziunile se caracterizează prin duritate destul de mare și culori închise. Incluziunile nemetalice care apar în aliajul cercetat sînt aglomerări neomogene de diferite particole, iar incluziunile de dimensiuni mari conțin o serie de impurități minore în special sub formă de rețele la limita aglomerărilor mari și picături neuniforme dispersate (fig. 1 și fig. 2).

Analiza metalografică în lumină reflectată a pus în evidență incluziuni oxidice (oxizi. compuși oxidici), carburi, nitruri, oxinitruri, oxicarburi și sulfuri. În aceste incluziuni predomină alumina (culoare gri-deschis), silicea (culoare cenușiu-sticlos), silicații de Al, Na și K. De asemenea, se constată particule și aglomerate de Al_2MgO_4 (de culoare maro), Fe_2O_3. Al_2O_3 (culoare roșie), carburi Al_4C_3, CaC_2, TiC (discuri de culoare cenușie sau gri —gălbui), oxicarburi (Al_4O_4C), nitruri (AlN) și sulfuri sau sulfați (CaS, $CaSO_4$).

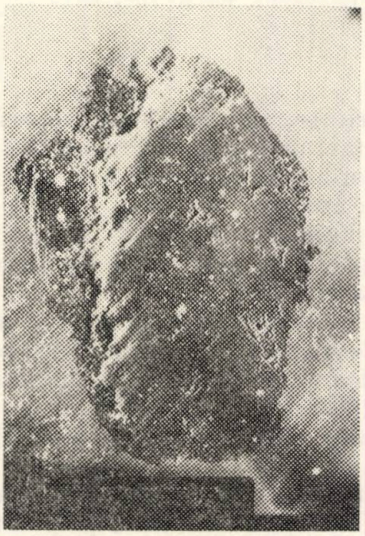


Fig. 1. Morfologia macroincluziunii tipice din aliajul Al Si 12 Cu Ni Mg. Mărire 80 x.

Fig. 2. Morfologia macroincluziunii tipice din aliajul Al Si 12 Cu Ni Mg. Mărire 400 x.

Imaginile de raze X efectuate la microsonda electronică oferă prețioase indicații cu privire la natura fazelor oxidice din macroincluziunile cercetate. Astfel din imaginile de raze X pentru Al (fig. 3), Mg (fig. 4) și oxigen (fig. 5) rezultă existența unui compus oxidic de tip $Al_xMg_yO_z$. Din corelarea acestei informații cu morfologia și culoarea fazei $Al_xMg_yO_z$

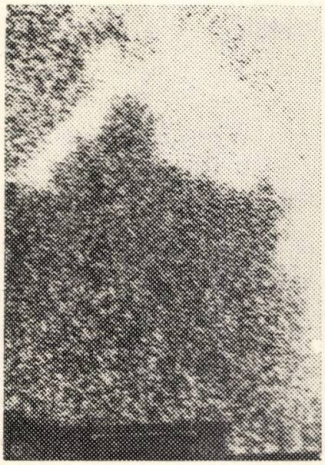


Fig. 3. Imaginea de raze X pentru aluminiu. Mărire 400 x.

Fig. 4. Imaginea de raze X pentru magneziu. Mărire 400 x.

Fig. 5. Imaginea de raze X. pentru oxigen. Mărire 400 x

se identifică foarte clar comupusul Al_2MgO_4, informație confirmată de altfel și de alți autori [1]. De asemenea, se remarcă existența unor particule foarte mici de fază cu conținut de aluminiu, dar fără oxigen, de culoare gri care pot fi microincluziuni de carbură de aluminiu (Al_4C_3) întrucît în probă s-a detectat carbon.

Din imaginile de raze X a siliciului (fig. 6) și oxigenului rezultă că macroincluziunile conțin SiO_2 de culoare cenușiu-sticlos și siliciu.

Se constată, de asemenea, existența unor particule dispersate cu conținut de calciu (fig. 7), fără oxigen ; este posibil ca acestea să fie sulfură sau carbură de calciu.

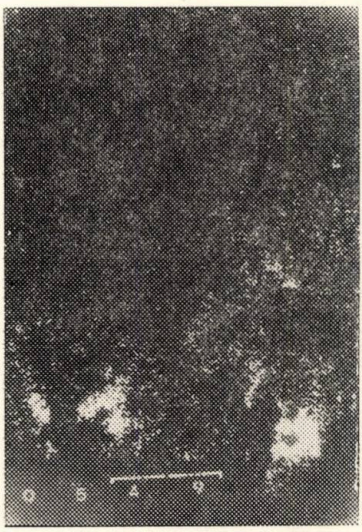


Fig. 6. Imaginea de raze X pentru siliciu. Mărire 400 x.

Fig. 7. Imaginea de raze X pentru calciu. Mărire 400 x

De remarcat că, la microsonda electronică s-au pus în evidență urme de Na, K, Fe, Mn, S, Cu și Ni dispersate în macroincluziuni.

4. Concluzii

Cercetările efectuate privind natura, compoziția și morfologia incluziunilor nemetalice din siluminuri eutectice pentru pistoane, rezultă că ponderea cea mai mare o au particulele de oxizi și compuși oxidici (SiO_2, Al_2O_3, Al_2MgO_4).

De asemenea, se remarcă o serie de impurități minore dispuse mai ales sub formă de rețele sau picături de Si, Al_4C_3, Al_4O_4C, AlN, CaS, precum și impurități dispersate cu conținut de Na, K, Fe, Mn, S,Cu și Ni.

BIBLIOGRAFIE

1. *Simensen C. I., Berg. G.*, Aluminium, 56 (1980), p. 335—340.
2. *Leconte G. B., Buxmann K.*, Aluminium, 55 (1979), p. 329—331.
3. *Hedjazi Dj., Bennett G. H. J., Kondic V.*, Metals Technology, december (1976), p. 537—541.
4. *Blayden L. C., Blondyke K. I.*, Journal of Metals, febr. (1974), p. 35.
5. *Mangylick, Mahesh C.*, Light Metal Age, 31 (1973), p. 19—23.
6. *Leconte G. B., Buxmann K.*, Aluminium, 55 (1979), p. 387—390.
7. *Emley E. F.*, Metals Technology, March (1976), p. 118—127.
8. *Brant M. V., Bone D. C., Emley E. F.*, Journal of Metals, 23 (1971), p. 48.

Morphology, Nature and Composition of Macroinclusions in Aluminium Special Alloys

In this paper are presented the results of investigations of the authors of the morphology, nature and compositions of nonmetallic macroinclusions in aluminium alloys.

The study in the light microscope and scanning electron microscope revealed the formation of oxide (Al_2O_3, Al_2MgO_4, SiO_2) and of the minor inclusions dispersed, reticulated and dropped (Al_4C_3, AlN, CaS, Cu, Ni, Fe, Mn, K etc.)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 669.411 :669.06.58

CONSIDERAȚII TEHNICE ȘI ECONOMICE PRIVIND INFLUENȚA FOLOSIRII FONDANȚILOR SINTETICI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ZGURELOR DE OȚELĂRIE

SILVIA VACU, N. MURGULEȚ, A. NICOLAE *

În lucrare sînt prezentate succint rezultatele obținute la experimentarea unui fondant sintetic fabricat după o tehnologie proprie și utilizat ca înlocuitor total sau parțial al varului la convertizor, cuptor Martin și cuptor cu arc electric. Fondantul are bazicitate ridicată (8 — 25) și conținut mare de fier, în special sub formă de Fe_2O_3.

Utilizarea fondantului determină îmbunătățirea proprietăților zgurelor, reducerea perioadei de afinare și mărirea scoaterii de oțel lichid.

Considerații generale

Se știe că, în procesul de elaborare a oțelului — prin oricare procedeu — zgura are menirea să asigure desfășurarea proceselor de afinare (uneori și de dezoxidare) și să dizolve produsele de reacție rezultate (în special compușii cu fosfor și sulf).

Pentru realizarea acestor funcții complexe, zgura trebuie să posede anumite proprietăți, dintre care cele mai importante sînt : putere de oxidare (activitate mare a oxizilor de fier), bazicitate ridicată (conținut mare de CaO liber) și fluiditate mare. Această din urmă caracteristică este importantă nu numai pentru măsura în care influențează procesele de difuziune în zgură și între zgură și baia metalică, ci și prin modul cum favorizează (sau nu) îndepărtarea oxidului de carbon din baia metalică și separarea picăturilor metalice emulsionate în ea în timpul fierberii.

Realizarea unei zgure cu asemenea proprietăți are loc prin adaosuri cum sînt minereul de fier (sau oxigen), var (uneori și calcar) și fluidifianți cum sînt bauxita și fluorina.

În procesul de elaborare a oțelului zgura se formează încă de la începutul suflării oxigenului în convertizor și din timpul topirii la procedeele Martin și electric. Zgura inițial formată are caracter acid (SiO_2—FeO—MnO). Această zgură este deosebit de corozivă pentru căptușeala refractară (bazică).

Manuscrisul primit la data de 1 septembrie 1981.

*) Prof. dr. ing., Catedra de Siderurgie ; Prof. dr. ing., Șef lucrări dr. ing., Catedra Agregate și instalații tehnologice .

Pentru contracararea acțiunii corozive, în încărcătură se introduce și var (respectiv calcar).

Formarea zgurei bazice este însă înceată datorită proceselor care au loc la suprafața de contact dintre produsele de oxidare (în special SiO_2) și CaO din var. Varul este dizolvat în zgură cu atît mai repede cu cît este mai poros [1...5] și cu cît bucățile sînt mai mici (datorită suprafețelor mari de reacție). În procedeele de elaborare a oțelului, varul trebuie să fie însă sub formă de bucăți, pentru a nu fi antrenat de gaze afară din cuptor (înfundă și distruge camerele regeneratoare la cuptorul Martin și ancrasează instalațiile de epurare la convertizor).

Reacțiile de formare a silicaților de calciu, din punct de vedere termodinamic, se produc cu destul de mare ușurință, așa cum arată și entalpiile libere :

$$2(CaO) + (FeO)_2\,SiO_2 = (CaO)\,SiO_2 + 2\,(FeO)$$

$$\Delta G^\circ = -23350 + 3{,}76\ T$$

$$4(CaO) + 2(MnO.SiO_2) = 2\ (CaO)_2\,SiO_2 + 2\,(MnO)$$

$$\Delta G_0 = -27960 + 4{,}36\ T$$

Deci ambele reacții sînt posibile pînă la temperaturi foarte înalte. Silicații formați se topesc însă la temperaturi foarte înalte : $(CaO_2)SiO_2$ la 2130°C iar CaO.SiO la 1544°C /6/. Ori, la temperaturile joase de la începutul proceselor de elaborare a oțelului, înseamnă că bucățile de var acoperite cu stratul de silicați de calciu nu mai pot fi atacate în continuare de zgura acidă. De abia cînd temperatura crește peste 1550°C procesul de dizolvare a varului se intensifică, proces care este favorizat și de creșterea conținutului de (FeO), deci pe lîngă creșterea temperaturii, dizolvarea varului este favorizată și de formarea feriților de calciu. De remarcat însă, că în acest caz, scoaterea de oțel se micșorează ca urmare a trecerii în zgură — sub formă de oxid de fier — a unei părți din fierul încărcăturii.

Problemele legate de procesul de formare a zgurii s-au ridicat cu mai multă acuitate la elaborarea oțelului în convertizoarele cu oxigen, datorită duratei mici a procesului de afinare, unde fiecare minut de prelungire a acestui proces conduce la influențe nefavorabile atît asupra calității oțelului (defosforare și desulfurare) cît și asupra durabilității căptușelei refractare, ceea ce explică numărul mare de cercetări întreprinse după introducerea în circuitul industrial a acestui procedeu.

În acest context se înscriu și cercetările în care se propune folosirea unor fondanți sintetici cu scopul de a înlocui parțial (și chiar total) necesarul de var, în scopul accelerării formării zgurei, a măririi durabilității căptușelii și a creșterii scoaterii de oțel.

Fondanții sintetici, produși după tehnologia Institutului politehnic București, au caracteristicile din tabelul 1.

Încercările de laborator privind viteza de dizolvare a unui fondant cu raportul de bazicitate 10,24 pe baia de fontă lichidă, au arătat pentru bucăți de 20—30 mm, un timp de 40—50 secunde. Aceleași bucăți adăugate pe zgură (zgură rece, deoarece topirea s-a făcut în cuptor cu inducție) s-au dizolvat în 110—130 secunde.

Tabelul 1

Rapoarte molare

Raport molar	CaO : FeO	CaO : Fe_2O_3	CaO : SiO_2
Valori	2,09÷2,1	2,3÷3,12	8,72÷28

La suflarea fontei cu oxigen în oală, fondantul s-a dizolvat în 90—100 secunde. De remarcat că, bucățile de var de aceeași mărime — folosite ca probe martor — s-au dizolvat în 10—12 minute.

Reacția de dizolvare este foarte activă, producîndu-se intens decarburarea, ceea ce denotă că Fe_2O_3 existent în fondantul sintetic este foarte reactiv. Considerînd compoziția molară a fondantului sintetic se vede că activitatea (FeO) — fig. 1 — este foarte mare (coeficient de activitate 0,7).

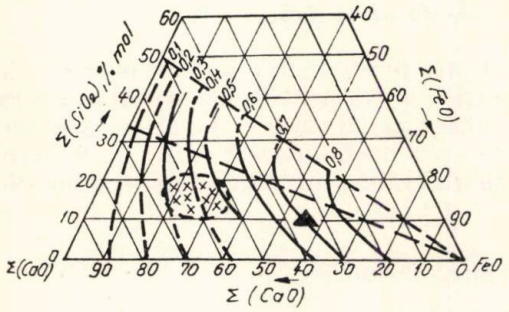


Fig. 1 — Situarea zgurelor fabricate cu fondant sintetic în funcție de activitatea oxidului feros.
— fondantul sintetic ;
** — zgure industriale.

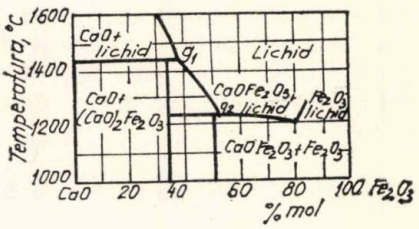


Fig. 2 — Diagrama de echilibru $CaO—Fe_2O_3$.

Explicația activității ridicate și a capacității mari de dizolvare în zgură este că, în fondantul sintetic predomină feriții de calciu care au temperatură de topire scăzută — fig. 2 — și capacitate mare de a reacționa cu SiO_2 rezultat în primele momente de suflare cu oxigen a băii de fontă.

2. Fondantul sintetic

Fondantul sintetic cu caracteristicile din tabelul 2, se poate folosi ca înlocuitor parțial sau total al varului în procesele de afinare, la toate procedeele de elaborare a oțelului și ca înlocuitor al calcarului (sau varului) la procedeele Martin și electric cu arc. Avînd un conținut mare de fier — în cea mai mare parte sub forma de Fe_2O_3 — fondantul sintetic înlocuiește în bună parte și minereul de fier.

Tabelul 2

Compoziție chimică, %						$\frac{CaO}{SiO_2}$	Raport molar $\frac{CaO}{Fe_2O_3}$
CaO	SiO_2	Fe	FeO	Al_2O_3	MgO		
29—48	1,5—1,6	30	10	0,6—2,0	0,85—6,04	8,03—25,5	2,3—3,12

Efectele tehnologice ale folosirii fondantului sintetic se manifestă prin accelerarea procesului de formare a zgurei, zgură caracterizată prin putere mare de oxidare, bazicitate ridicată și fluiditate mare, ceea ce conduce la scurtarea duratei afinării, precum și la defosforarea și desulfurarea avansată.

Zgura bazică formată încă de la începutul procesului de elaborare, conduce la o mai bună durabilitate a căptușelei refractare.

În cazul convertizorului cu oxigen, lancea și hota nu se mai încarcă cu zgură, ceea ce implicit conduce la îmbunătățirea condițiilor lor de funcționare. De asemenea, se îmbunătățește funcționarea instalațiilor de epurare a gazelor, cantitatea de praf antrenată fiind mult mai mică.

Folosirea fondantului sintetic este însă deosebit de avantajoasă din punct de vedere economic, efectul acestuia resimțindu-se pe mai multe planuri.

a) *Condiții de producere a fondantului sintetic*

Fondantul sintetic propus se poate produce din materii prime indigene, din care unele sînt chiar deșeuri — a căror utilizare actuală nu este realizată eficient. Se poate realiza în instalații clasice de preparare termică. Prețul unui asemenea fondant — produs industrial — în țara noastră este numai 77% din prețul de catalog al minereului de afinare, adus din import.

b) *Condiții de folosire a fondantului sintetic*

Fondantul sintetic se poate folosi la toate procedeele de elaborare a oțelului. Astfel, la procedeul de elaborare în convertizorul cu oxigen înlocuiește parțial sau total varul. În medie se poate considera că 1 kg var se înlocuiește de 2 kg fondant sintetic (ținînd seama de conținutul de CaO liber al fondantului și al varului). Datorită efectului de fluidificare a zgurei, consumul de fluorură de calciu se micșorează cu mai mult de 50%.

Aportul de oxigen sub formă de Fe_2O_3 și chiar FeO din fondantul sintetic, conduce la micșorarea consumului de oxigen gazos cu mai mult de 10%.

La procedeele Martin și electric, fondantul sintetic se poate folosi în încărcătură, în locul calcarului la primul procedeu și în locul varului la cel de al doilea.

În condițiile procedeului Martin cu cotă mică de fontă lichidă (cca 50%), înlocuind calcarul din încărcătură cu fondant sintetic se micșorează cantitatea de minereu necesară în încărcătură cu circa 75%. Aceasta este însoțită și de accelerarea formării unei zgure bazice încă din timpul topirii.

Fondantul sintetic este în bucăți poroase, grele , cu rezistență mecanică mare și nealterabil la acțiunea atmosferei umede, deci se poate stoca și manipula fără dificultăți.

3. Efecte asupra consumurilor specifice

Din experimentări industriale, de folosire a fondantului sintetic cu bazicitate de 14 ÷ 17, la elaborarea oțelului în convertizorul cu oxigen de

150 t capacitate, în cantitate de 30—58 kg/t, au rezultat următoarele economii minime :

— var $(30 \div 48) \times 0{,}5 = 15 \div 39$ kg/t
— fluorură de calciu $2 \div 3$ kg/t
— oxigen $2{,}5 \div 5{,}0$ m^3N/t

Economiile cele mai mari se realizează însă din mărirea apreciabilă a scoaterii de oțel. Avînd în vedere că fondantul sintetic aduce în zgură o cantitate de fier sub formă de oxid, fierul din încărcătura metalică este protejat de oxidare. În condițiile considerate, cantitatea de fier recuperată în baia metalică este de :

$$30.0{,}3 \div 58.0{,}3 = 9 \div 17{,}4 \text{ kg/t}$$

Aceasta înseamnă că, în mod corespunzător scade consumul de fontă și de fier vechi pe tona de oțel și crește productivitatea convertizorului.

Efectul economic apare și mai pregnant, dacă se ține seama că prețul fierului din fondant este echivalent cu cel din minereu, iar fierul protejat de oxidare de către acesta are valoare cel puțin a fierului vechi.

La aceasta trebuie să se adauge economiile realizate prin micșorarea cantității de stropi metalici reținuți în zgură și prin creșterea scoaterii de oțel lichid, din aceeași încărcătură metalică, cu cel puțin cantitatea de fier protejată de oxidare, deci cu $0{,}9 \div 1{,}74$ %. De remarcat că acest oțel este obținut fără nici o cheltuială suplimentară.

Valorile prezentate mai sus sînt valori minime, scoaterea de oțel — la circa 130 șarje urmărite — a variat între 88 și 95 % (fig. 3).

După cum se vede, peste 80 % din șarje au avut scoatere de peste 90 %, ceea ce la convertizorul cu oxigen reprezintă o valoare apreciabilă.

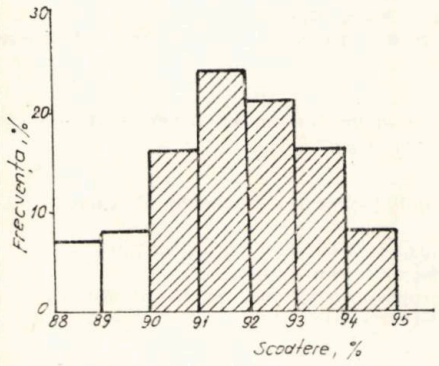


Fig. 3 — Dispunerea zgurelor produse cu fondant sintetic din punct de vedere al saturării cu CaO.

1 — domeniul zgurei finale la funcționarea clasică ;
2 — domeniul zgurei finale la funcționarea cu zgure sintetice.
a — *b* = saturare cu $(CaO)_2 \cdot SiO_2$;
c — *d* = saturare cu $(CaO)_3 \cdot SiO_2$.

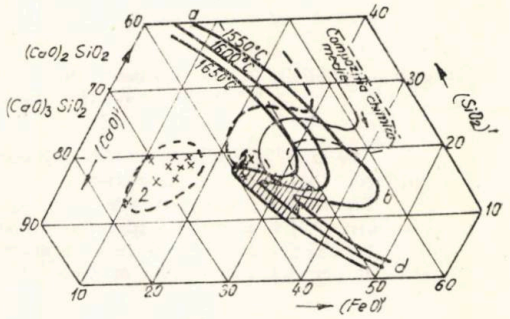


Fig. 4. — Frecvența scoaterii de oțel lichid la elaborarea cu fondant sintetic.

Concluzii

Încercările industriale de folosire a fondantului sintetic la elaborarea oțelului și convertizorul cu oxigen au arătat că :

— prin înlocuirea unei părți din var cu fondant sintetic timpul de formare a zgurei se micșorează substanțial (3—5 min) ;

— zgura formată este omogenă și foarte fluidă, ceea ce a permis micșorarea consumului de fluorină cu peste 50 % ;

— zgurele rezultate, cu bazicitate ridicată (peste 3), sînt foarte reactive, activitatea oxizilor de fier fiind de 0,3—0,5 (v. fig. 1) ;

— cele mai multe din zgurele produse cu fondant sintetic, se situează din punct de vedere al gradului de saturare cu CaO, în domeniul de suprasaturare (fig. 4) ;

— în aceste condiții, zgura reactivă, fluidă și cu mult CaO liber, conducea la un grad de defosforare mare (77 % din șarje au avut $\eta > 92\%$) și grad de desulfurare mare (74 % din șarje au avut $\eta > 50\%$), ajungîndu-se chiar la grade de 98 % la defosforare și 80 % la desulfurare.

Ținînd seama de numărul relativ mic de șarje (circa 300), nu se pot încă trage concluzii asupra durabilității căptușelei refractare și a eficienței instalațiilor de epurare a gazelor. Ceea ce se poate afirma cu certitudine este faptul că la folosirea fondantului sintetic nu mai apar depuneri de zgură și oțel pe lance și hotă, ceea ce implicit determină condiții mai bune de funcționare a acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. *Kemner W. F.*, Blast Furnace and Steel Plant (SUA), nr. 12/1969
2. *Obal K. H.* ș.a., Journal of the Iron and Steel Institute (Anglia), nr. 5/1970
3. *Marianin A. V.* ș.a., Stali (URSS), nr. 1/1971
4. *Smorkii V. V.* ș.a., Stali (URSS), nr. 2/1971
5. *Aschendorff K. K.* ș.a., Stahl und Eisen (RFG), nr. 14/1968
6. *Solacolu S.*, Chimia fizică a silicaților tehnici, Ed. Tehnică, București, 1968
7. *Murguleț, N., Vacu S.*, Procedeu de elaborare a oțelului în convertizorul cu oxigen, Înscriere brevet OSIM-RSR 078722—16.II.1973

Technical and Economical Considerations Concerning the Influence of a New Synthetic Admixture on the Slags Properties

The experimental results obtained during the usage in a steel shop of a new synthetic admixture are presented.

The investigated synthetic admixture can be used as a partial or total replacement of lime and has a high basecity and high iron content.

By using such an admixture the slags properties are improved, the oxidising period is decreased and desulfuration rate is increased.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 669:536.2

PARTICULARITĂȚI ALE TRANSFERULUI DE CĂLDURĂ LA NITRURAREA ÎN PLASMA.

T. DULĂMIȚĂ, E. FLORIAN, M. COJOCARU*

Pornind de la specificul încălzirii produselor în plasma descărcării luminiscente anormale, în lucrare este analizat mecanismul transferului de căldură la interfața metal — plasmă.

Pe baza acestui mecanism, este relevat rolul deosebit de important al factorului geometric asupra proceselor de transfer de căldură.

Nitrurarea organelor de mașini, realizată în plasma descărcării luminiscente anormale în gaze rarefiate, care conțin azot și hidrogen, asigură caracteristici de exploatare, în special în ceea ce privește rezistența la uzură, la oboseală prin încovoiere și presiune de contact superioare altor procedee de durificare superficială, la care încălzirea se face prin radiație sau convecție : carburare, carbonitrurare, nitrurare în gaz (fig. 1). Superioritatea nitrurării ionice față de celelalte tratamente termochimice este deter-

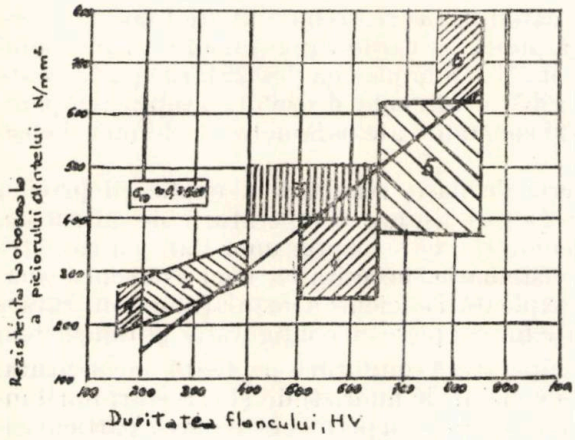


Fig. 1. — Dependența rezistenței la oboseală a piciorului dintelui de duritatea flancului pentru diferite procedee de durificare superficială — [1].

Domeniu
1) otil OL îmbunătățire nealiat
2) otel OL îmbunătățire aliat
3) Nitrurare
4) Călire cu flacăra și prin curenți de inducție
5) Carborutrurare
6) Carburare

minată de posibilitățile mult mai mari de reglare și control ale procesului, care permit asigurarea unei game variate de structuri — soluție solidă α,

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.
* Prof. dr. ing., ; Șef lucrări dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing., Catedra Metalurgie fizică.

compușii ε sau ceea ce este mai important datorită tenacității superioare γ′ — în funcție de caracteristicile de exploatare impuse.

O deosebită importanță asupra structurii precum și asupra uniformității structurale și dimensionale ale stratului nitrurat ionic o au parametrii chimici (compoziția și în special presiunea gazului în incinta de lucru) și electrici (tensiunea și intensitatea curentului de descărcare) ai descărcării. Interdependența dintre aceste mărimi, prin influența pe care o au asupra chimismului reacțiilor din zona de descărcare adiacentă piesei, asigură o anumită valoare a temperaturii piesei și anumite caracteristici ale vitezelor de adsorbție și intensității proceselor de pulverizare catodică, dependente la rîndul lor de temperatura piesei supusă prelucrării.

Spre deosebire de procedeele clasice de încălzire de la o sursă exterioară prin convecție sau radiație sau interioară prin conductibilitate, încălzirea pieselor — catod, în plasma descărcării luminiscente are loc în urma bombardamentului ionilor pozitivi, în special a radicalilor NH , NH_2 , NH_3 [2], accelerată în zona descărcării catodice. Într-o primă aproximare se poate aprecia că temperatura catodului rezultată ca urmare a acestui proces este determinată de :

— numărul particulelor ionizate active care crește cu valoarea intensității cîmpului electric aplicat și are o valoare maximă pentru o anumită valoare a presiunii din incinta de lucru. Acest ultim efect este determinat pe de o parte de numărul total de particule ionizate, și pe de altă parte de valoarea drumului liber al particulei ionizate, considerat ca distanță parcursă de ionul pozitiv din momentul ionizării pînă la ciocnirea cu o particulă similară. Prin această ciocnire are loc micșorarea vitezei sau chiar neutralizarea particulei și deci a energiei de ciocnire a catodului. În acest fel, pentru o valoare constantă a tensiunii, temperatura realizată în regim staționar crește cu creșterea presiunii pentru domeniul valorilor scăzute ale acesteia scăzînd cu creșterea presiunii pentru domeniul valorilor ridicate ;

— factorul geometric al catodului care trebuie să fie luat în considerare prin suprafața laterală a piesei — catod supusă bombardamentului și volumul acesteia. Specificul încălzirii în plasma descărcării luminiscente face ca factorul geometric să aibă o influență deosebită asupra temperaturii de echilibru, pentru valori constante ale parametrilor chimici și electrici ai descărcării.

În literatură există o serie de date, rezultate și explicații privind influența primei categorii de factori asupra temperaturii de nitrurare. În ceea ce privește factorul geometric, cu excepția unor date cu caracter calitativ nu există un studiu sistematic, necesitatea unei asemenea analize rezultînd din cerințele unei exploatări eficiente a instalațiilor de nitrurare ionică, în care nu pot fi încărcate numai piese cu configurație și dimensiuni identice, care să asigure o temperatură uniformă pe toată încărcătura.

În lucrare sînt prezentate concluziile unor studii și cercetări îndelungate efectuate de colectivul de autori, care au permis elucidarea particularităților transferului de căldură la nitrurarea în plasmă.

Experimentările au fost efectuate pe o instalație de laborator de 5 Kw și pe o instalație industrială Ø 1200 × 3000 mm de 200 kw, utilizînd ca agent de nitrurare un amestec de 25% N_2 și 75% H_2 rezultat din disocierea la 900°C a amoniacului.

Într-o primă etapă a cercetărilor au fost încălzite simultan cupluri de cîte două probe identice, și probe cu dimensiuni diferite. Pentru diferitele combinații de probe au fost utilizate aceleași valori ale presiunii și tensiunii de descărcare. Rezultatele încercărilor sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Influența caracteristicilor dimensionale ale catodului asupra temperaturii acestuia pentru cazul încălzirii simultane a două probe.

Cuplu de probe	Nr. exp.	Dimensiuni probe, mm				P, torr	U, V	Temperatură, °C		Diferență de temp. între catozi °C
		catod 1		catod 2				catod 1	catod 2	
		Ø	h	Ø	h					
probe identice	1	30	50	30	50	1,8	1125	528	520	8
	2	10	50	10	50	1,8	1125	460	460	0
	3	30	50	30	50	4,0	770	535	530	5
	4	10	50	10	50	4,0	770	420	420	0
probe diferite	5	30	50	10	50	1,8	1125	520	468	52
	6	30	50	10	50	4,0	770	520	425	95
	7	10	50	20	11	1,8	1230	485	520	35
	8	10	50	20	11	4,0	900	475	520	45
	9	30	50	30	11	4,0	800	520	500	20

Din analiza acestor rezultate se observă că probe identice din punct de vedere dimensional nitrurate simultan nu au prezentat diferențe apreciabile în ceea ce privește temperatura de încălzire, în timp ce pentru cuplurile de probe cu dimensiuni diferite temperaturile de regim rezultate în urma bombardamentului ionilor din plasmă au fost foarte diferite. Avînd în vedere specificul încălzirii, rezultatul era de așteptat, însă analizînd diferențele de temperatură în regim staționar, în legătură cu influența caracteristicilor dimensionale ale pieselor se observă că în mod sistematic piesele masive, care au raportul $\frac{\text{suprafața laterală}}{\text{volum}}$ mic, pentru valori constante ale presiunii și tensiunii de lucru, se încălzesc la temperaturi mai ridicate decît cele subțiri care au raportul $\frac{\text{Suprafață}}{\text{volum}}$ mari. Acest rezultat pare la prima vedere nereal avînd în vedere că intensitatea bombardamentului ionilor, deci energia transmisă piesei sînt cu atît mai mari, cu cît suprafața laterală este mai mare. Din păcate, pe baza determinărilor efectuate nu se pot trage concluzii ferme în legătură cu influența parametrilor chimici și electrici asupra temperaturii și în special asupra

corelației care există între acești factori de influență și factorul dimensional al probei, neputîndu-se preciza care dintre parametrii (S, V, raportul S/V, etc.) sînt semnificativi din acest punct de vedere.

Pentru elucidarea acestui aspect s-a trecut la o etapă următoare, de cercetare, care s-a realizat prin modelarea procesului de încălzire în plasma descărcării luminiscente anormale în instalația industrială. Modelarea s-a făcut utilizînd metoda de planificare a experimentului. Considerînd ca variabilă dependentă temperatura realizată în regim staționar $T(Y)$ și ca variabile independente presiunea din incinta de nitrurare $P(X_1)$, tensiunea de descărcare $U(X_2)$, suprafața probei $S(X_3)$, și volumul acesteia $V(X_4)$. Modelarea s-a efectuat în două variante :

a. în incinta de lucru a fost plasată numai proba destinată încălzirii

b. în incinta de lucru a fost încărcată atît proba cît și dispozitivul de lucru al instalației industriale.

Modul de lucru, avînd în vedere determinările experimentale și calculele foarte laborioase, face obiectul unor alte lucrări, în curs de publicare.

În prima variantă valoarea temperaturii este dată de ecuația :

$$Y = 431{,}3 + 14{,}1x_1 + 47{,}7x_2 - 12{,}1x_3 + 16{,}2x_4 \qquad (1)$$

iar în varianta a doua :

$$Y = 393{,}1 + 24{,}19x_1 + 69{,}33x_2 - 11{,}0x_3 + 16{,}06x_4 + 9{,}19x_1x_2 + \\ + 2{,}31x_3x_4 \qquad (2)$$

unde :

x_i — valoarea codificată a factorului X ;

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} ;$$

X_i — valoarea reală a factorului Xi exprimată în unități naturale ;

X_i — nivelul de bază al factorului Xi

ΔX_i — intervalul de variație al factorului Xi.

Din modelele matematice reprezentate de ecuațiile (1) și (2) se desprind cîteva observații cu caracter general :

a. Temperatura produsului depinde liniar de valorile factorilor analizați.

b. Analizînd valorile coeficienților modelului, care reprezintă efectul fiecărui factor asupra parametrului optimizației, se observă că influența hotărîtoare asupra temperaturii o are tensiunea de descărcare (coeficienți 47,7 respectiv 69,33) apoi presiunea de lucru (14,1 respectiv 24,19) volumul (16,2 respectiv 16,06) și apoi suprafața piesei (—12,1, respectiv —11,0).

c. Semnul minus al efectului calculat al suprafeței produsului indică o scădere a temperaturii cu creșterea suprafeței supusă bombardamentului, în timp ce semnul plus al efectului calculat al volumului indică o creștere a temperaturii cu creșterea acestuia. Această observație confirmă dealtfel rezultatele experiențelor anterioare și sînt aparent în contradicție cu reprezentarea existentă privind transferul de căldură la nitrurarea prin bombardament ionic. Conform acestei reprezentări, creșterea supra-

feței de lovire ar trebui să conducă la creșterea intensității schimbului de căldură deci a temperaturii piesei; volumul ar trebui să joace în acest mecanism un rol invers.

O analiză mai aprofundată a fenomenelor care au loc la interfață metal-plasmă indică numai în parte corect mecanismul amintit. Astfel, la încălzirea clasică în cuptoare, transferul de căldură este posibil datorită faptului că temperatura mediului de încălzire este superioară temperaturii suprafeței metalului.

$$T_{mediu} > T_{suprafață}$$

În această situație, fluxul de căldură se transmite prin radiație sau convecție de la mediul de încălzire la suprafața produsului.

În cazul încălzirii prin bombardarea suprafeței metalului de către ionii plasmei, datorită temperaturii reale scăzute a plasmei, mult mai scăzute decît temperatura suprafeței metalice:

$$T_{plasmă} < T_{suprafață}$$

Cantitatea de energie transmisă suprafeței produsului de către particulele ionizate este într-adevăr proporțională cu suprafața de ciocnire; o parte din această energie proporțională cu volumul piesei este acumulată, conducînd la creșterea temperaturii piesei, iar cealaltă parte, proporțională cu suprafața de schimb de căldură se transmite în exterior mediului (plasmei), conducînd la creșterea temperaturii acestuia. Conform legilor transmisiei căldurii, această cantitate de căldură este de asemenea, proporțională cu suprafața de radiație. În aceste condiții, creșterea suprafeței influențează pozitiv asupra temperaturii prin creșterea cantității de căldură acumulată, care conduce la creșterea temperaturii piesei, și negativ prin creșterea cantității de căldură pierdută prin radiație, care conduce la creșterea temperaturii mediului din spațiul de lucru al instalației. În cazul în care volumul piesei este mare, preponderent devine fluxul de căldură de la suprafață spre interiorul piesei, iar cînd volumul piesei este mic, important devine fluxul de căldură de la suprafața piesei către mediul înconjurător.

Deși pentru ambele variante de modelare s-au utilizat probe cu dimensiuni identice, și aceeași matrice de experimentare (condițiile de presiune și tensiune au fost modificate pentru a nu depăși temperatura eutectoidă, și pentru a realiza în ambele cazuri valori ale temperaturii pieselor supuse încălzirii apropiate de temperatura de nitrurare), cele două modele matematice realizate pentru aceeași instalație sînt diferite. Diferențele se manifestă în special în ceea ce privesc efectele determinate de tensiune și presiune, efectele fiind mult mai mari în cazul modelului (1): 69,33 față de 47,7 pentru tensiunea de descărcare și 24,19 față de 14,1 pentru presiune. O analiză aprofundată a tuturor factorilor analizați, a tuturor condițiilor experimentale și a tuturor rezultatelor obținute, a adus în discuție un element nou care are o influență decisivă asupra temperaturii piesei supusă bombardamentului ionic în plasma descărcării luminiscente anormale. Acest element este suprafața totală de radiație înconjurată de plasma descărcării. Deși a fost introdusă în instalația industrială în ambele variante cîte o singură probă, în varianta a doua în instalație a fost

introdus dispozitivul de încărcare, care s-a încălzit ca și proba prin bombardamentul ionic al plasmei care s-a format în jurul său. În acest fel suprafața totală de radiație și conform mecanismului de transfer de căldură în plasma descărcării luminiscente prezentat mai sus, temperaturile efective în spațiul de lucru al instalației în cele două variante au fost diferite. Cu cît temperatura din incintă este mai mare cu atît pierderile de căldură prin radiație sînt mai mici și în consecință efectele produse de tensiune și presiune sînt mai mici.

Concluzii

Pornind de la specificul încălzirii produselor în plasma descărcării luminiscente anormale este analizat mecanismul transferului de căldură la interfața metal-plasmă. Pe baza acestui mecanism este relevat rolul deosebit de important poate chiar hotărîtor al factorului geometric asupra proceselor de transfer de căldură. Aceste concluzii permit optimizarea încărcăturilor din instalațiile de nitrurare ionică.

BIBLIOGRAFIE

1. *Eckstein H. I.*, „Technologie der Wärmebehandlung von stahl", VEB Deutscher verlag fur Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970.
2. *Dulămiță T., Florian E., Cojocaru M., Vasile T.*, „Procese fizice și fizico-chimice care au loc la nitrurarea ionică în plasme care conțin azot și hidrogen", simpozionul internațional de tratamente termice, București, 1979.

Les particularités du transfert de la chaleur à la nitruration ionique

Les auteurs ont étudié le mécanisme du transfert de la chaleur à l'interface du métal avec le plasma, s'appuyiant sur la specifité du chauffage des produits des décharges luminescentes anormales dans le plasma.

En conclusion on a relevé le rôle très important du facteur géométrique sur les processus du transfert de chaleur.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 669.1.0111 :62—883

STUDIUL PERFORMANȚELOR TEHNOLOGICE ALE ALIMENTATOARELOR DE ÎNCĂRCĂTURĂ ALE MAȘINILOR DE AGLOMERARE DE MARE CAPACITATE

I. OPRESCU, I. VÎRCOLACU, F. GHEORGHIU, I. C. BĂLESCU, MARINA GEORGESCU*.

Se studiază cinematica particulelor de încărcătură la evacuarea acestora de pe alimentatoarele pivotante sau paralele ale mașinilor de aglomerare și se stabilesc interdependențele între parametrii constructivi și funcționali ai ansamblului alimentator-buncăr de alimentare și distribuția încărcăturii în buncăr.

Se prezintă posibilitățile de ameliorare a performanțelor tehnologice ale ansamblului, în scopul reducerii segregării încărcăturii în buncărul de alimentare, ceea ce condiționează un mod mai favorabil de formare a stratului pe grătarele cărucioarelor mașinii de aglomerare și deci performanțele acesteia.

1. Definirea problemei

Performanțele instalațiilor de aglomerare a minereurilor sînt *cantitative* (producția specifică de aglomerat total; randamentul de aglomerat bun; consumurile specifice de materii prime) și *calitative*, care exprimă calitatea aglomeratului obținut (compoziția chimică și mineralogică; compoziția granulometrică; structură și porozitate; rezistență mecanică; reductibilitate).

Aceste performanțe sînt determinate în mod nemijlocit de *caracteristicile stratului de încăcătură* depus pe grătarele cărucioarelor: gradul de omogenitate granulometrică și mineralogică în secțiunile transversală și longitudinală, profilul transversal al stratului, etc. care condiționează în mod direct variația *permeabilității* și deci a *vitezei de aglomerare* în diverse puncte ale stratului.

La mașinile de aglomerare de mare capacitate, cu lățimi mari ale cărucioarelor (2000...5000 mm), caracteristicile stratului depus pe grătarele cărucioarelor sînt condiționate (alături de variabilele tehnologice) de *parametrii constructivi și funcționali* ai ansamblului utilajelor de alimentare a încărcăturii și de formare a stratului (figura 1), care determină *modul de formare* a stratului.

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.

* Prof. dr. ing.; Conf. dr. ing.; Șef lucrări; Șef lucrări; Asistent, Catedra Agregate și instalații tehnologice metalurgice

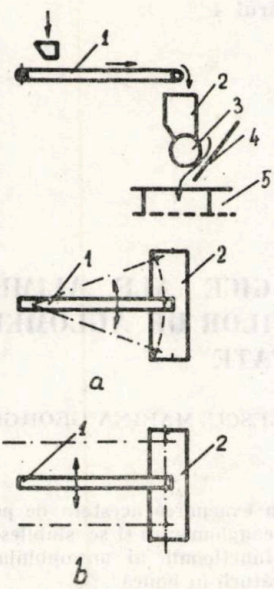


Fig. 1. Schema ansamblului utilajelor de alimentare a încărcăturii şi de formare a stratului, cu alimentator pivotant (*a*) şi paralel (*b*) : *1* — alimentator cu bandă ; *2* — buncăr de alimentare *3* — dozator-tambur ; *4* — scut ; *5* — cărucioarele maşinii de aglomerare.

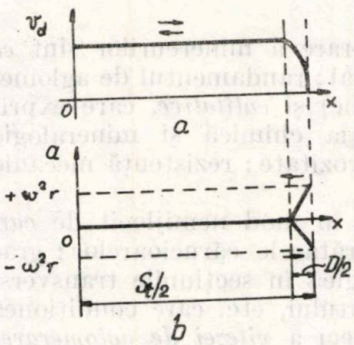


Fig. 3. Variaţia vitezei (*a*) şi a acceleraţiei (*b*) pe semicursa de pendulare.

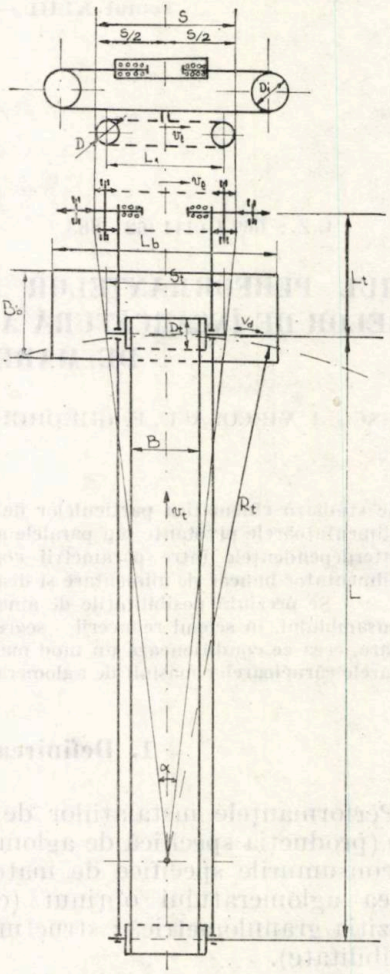


Fig. 2. Schema alimentatorului pivotant.

Lucrarea de faţă îşi propune să prezinte succint interdependenţele dintre parametrii constructivi şi funcţionali ai alimentatorului de încărcătură şi modul de distribuţie a acesteia în buncărul de alimentare (v. fig. 1) şi consecinţele asupra modului de formare a stratului, rezultate din studiile teoretice şi aplicative (la C. S. Galaţi, pe o maşină de aglomerare cu suprafaţa utilă de 156 m²) efectuate de autori [1, 2].

2. Cinematica alimentatorului pivotant

Alimentatorul pivotant are schema de principiu din figura 2, cu principalele caracteristici din tabelul 1 (pentru maşina de 156 m²). Mişcarea de pivotare (oscilare) se compune dintr-o mişcare uniformă pe cursa $S_t - D \left(0 < x < \frac{S_t - D}{2} \text{ în figura 3}\right)$ cu viteza (la axa tamburului de descărcare) :

$$v_d = v_l \cdot \frac{R_t}{R_t + L_t} \tag{1}$$

unde :

v_l — viteza transportorului cu lanţ de acţionare,

şi o mişcare accelerată sau decelerată (în funcţie de sensul de deplasare) pe cursele $\frac{D}{2}$ la capete $\left(\frac{S_t - D}{2} > x < \frac{S_t}{2}, \text{ v. fig. 3}\right)$, cu viteza :

$$v_d = \omega^2 \sqrt{\frac{D^2}{4} - \left(x - \frac{S_t - D}{2}\right)^2} \tag{2}$$

Tabelul 1

Caracteristicile ansamblului alimentator-buncăr.

L mm	R_t mm	B mm	D_t mm	L_b mm	B_b mm	L_t mm	S mm	D mm	Y_h mm	h mm	v_l m/s	v_t m/s
10700	8300	10000	570	3500	1000	1500	2750	250	1200	100	0,25	1,0

şi (decelerația) acceleraţia :

$$a = \pm \omega^2 \left(x - \frac{S_t - D}{2}\right) \tag{3}$$

unde : ω — viteza unghiulară a roţilor de lanţ ale transportorului de acţionare.

Această cinematică determină profitul teoretic al încărcăturii în secţiunea verticală transversală a buncărului de alimentare, dat de ecuaţia :

$$h_b = \frac{G_{ih}}{B \cdot \rho} \cdot \frac{1}{v_d} \tag{4}$$

unde : h_b — înălţimea stratului depus ;
G_{ih} — debitul de încărcătură umedă ;
ρ — densitatea aparentă medie a încărcăturii.

Pentru maşina de 156 m², se obţine : $S_t = 2330$ mm, $v_a = 0{,}21$ m/s (pentru $0 < x < 1040$ mm) şi :

$$v_a = 1{,}68\sqrt{0{,}0156 - (x - 1{,}04)^2} \tag{5}$$

pentru $1040 < x < 1165$ mm.

Alimentatorul paralel (v. fig. 1) are o cinematică similară, înlocuirea mişcării de pivotare cu cea de translaţie la maşinile foarte mari fiind determinată numai de considerente de ordin constructiv (cu mărirea cursei S_t se măreşte exagerat de mult lungimea L a alimentatorului, în condiţiile menţinerii unghiului de pivotare la $\alpha = 10...12°$).

3. Cinematica evacuării încărcăturii de pe alimentatorul cu bandă în buncărul de alimentare

Transportorul cu bandă (pivotant sau paralel) distribuie în buncărul de alimentare a maşinii o încărcătură cu caracteristicile din tabelul 2 (valori pentru maşina de 156 m²). Pentru o particulă dată, aflată în stratul de grosime h în substratul h_1, ţinînd seama de rezistenţa aerului (datorită masei mici a particulelor), cinematica la evacuare este rezumată în figura 4, a (deplasare cu tamburul $0 \to 1$; alunecare pe suprafaţa tamburului $1 \to 2$; desprindere şi zbor liber din 2), rezultînd :

Tabelul 2

Caracteristicile încărcăturii

Caracteristica	Simbol	U.M.	Valoarea
Spectrul granulometric	$d \quad ...d$	mm	0,1...10
Diametrul mediu al particulei	d	mm	2,18
Densitatea aparentă medie a încărcăturii	ρ	g/cm³	1,7
Umiditatea medie a încărcăturii	—	%	6,45
Densitatea medie a particulelor	ρ_m	g/cm³	2,0
Debitul de încărcătură umedă	G_{ih}	t/h	315

$$\alpha_a \geqslant \operatorname{arctg} \mu_m \text{ (acceleraţia normală neglijabilă)} \tag{6}$$

$$\alpha_a \geqslant \arccos \frac{(D_t + 2h_1)\,\omega_t^2}{2g} \tag{7}$$

$$v_a = \sqrt{v_t^2 - 2g(\cos \alpha_a - \cos \alpha_a) + \mu_m(\sin \alpha_a - \sin \alpha_a)} \tag{8}$$

$$x = 0{,}83\,\frac{\rho_m}{\rho_a}\cdot d\cdot \ln\left\{1{,}2\,\frac{\rho_b}{\rho_m}\cdot v_{ca}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{v_{cr}}{g}\cdot\ln\left[\frac{(\exp)\dfrac{gy}{v_{cr}^2}}{AB}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{(\exp)\dfrac{2gy}{v_{cr}^2}}{A^2\cdot B^2}-\frac{1}{A}\right]+1\right\} \quad [\mathrm{m}] \tag{9}$$

$$v_p = \sqrt{v_{0a}^2\cdot(\exp)\frac{-2{,}4\cdot\rho_a\cdot x}{\rho_m\cdot d}+\left[v_{or}^2-(v_{or}^2-v_{la}^2)\right]\cdot(\exp)\cdot\frac{-2gy}{v_{cr}^2}} \quad [\mathrm{m/s}] \tag{10}$$

$$\beta = \operatorname{arctg}\frac{v_{0a}\cdot(\exp)\dfrac{-1{,}2\cdot\rho_a\cdot x}{\rho_m\cdot d}}{\sqrt{v_{cr}^2-(v_{cr}^2-v_{la}^2)\cdot(\exp)\dfrac{-2gy}{v_{cr}^2}}} \tag{11}$$

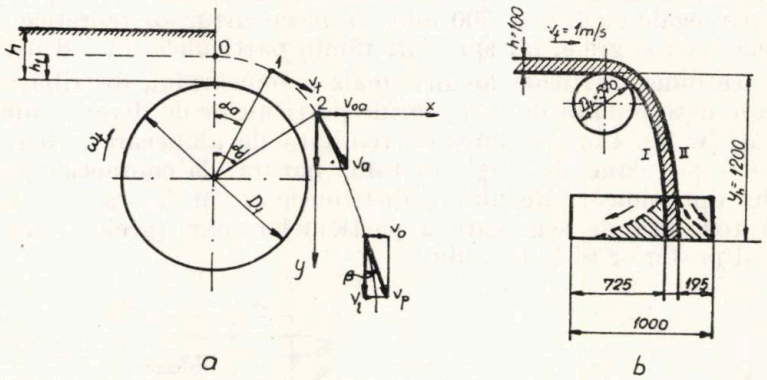


Fig. 4. Cinematica evacuării încărcăturii de pe alimentatorul cu bandă (*a*) și distribuția încărcăturii în buncăr (*b*).

unde: μ_m — coeficientul de frecare încărcătură-suport (bandă sau strat de încărcătură);
ω_t, v_t — viteza unghiulară, respectiv cea periferică a tamburului;
d — diametrul echivalent al particulei, m;
ρ_a — densitatea aerului, kg/m³;
ρ_m — densitatea particulei, kg/m³;

$$A = \frac{v_{cr}+v_{la}}{\pm(v_{cr}-v_{la})}\;;\quad B = \frac{\pm(v_{cr}-v_{la})}{v_{cr}}$$

(pentru $v_{la} > v_{cr}$, (+), (−) pentru $v_{la} < v_{cr}$)*.

*) Vitezele și diametrele critice s-au calculat din teoria sedimentării, în funcție de Re.

În sistemul de coordonate fix din figura 4, b rezultă traectoriile limită I pentru $h_1 = 0$ și $d = d_{min}$ și II pentru $h_1 = h$ și $d = d_{max}$ și lățimea benzii de încărcătură depusă în buncăr:

$$b = X_2(Y_h) - X_1(Y_h) \tag{12}$$

Pentru mașina de 156 m², estimînd $\mu_m = 1$ (încărcătură pe bandă) și $\mu_m = 1{,}6$ (încărcătură pe încărcătură) rezultă pentru substraturile extreme ($h_1 = 0$ și respectiv $h_1 = h = 100$ mm) variații în limitele: $\alpha_a = 45 \ldots 58°$; $\alpha_d = 69 \ldots 65°$; $v_d = 2{,}52 \ldots 1{,}74$ m/s; $b_a = X_2 - X_1 = 587 - 510 \simeq 80$ mm.

4. Distribuția încărcăturii în buncărul de alimentare

Această distribuție, care rezultă din cinematicile de mai sus, se prezintă în cazul real, pentru mașina de 156 m².

Profilul teoretic al încărcăturii în secțiunea verticală transversală a buncărului, dat de relația (4) este prezentat în figura 5, a. Profilul real (fig. 5, b) rezultă din cel teoretic prin „surparea" vîrfurilor extreme pe planuri înclinate la unghiul de taluz natural al încărcăturii, pe distanțe aproximativ egale cu B/2 = 500 mm; la baza vîrfurilor teoretice segregă particulele mari și grele, iar spre vîrf rămîn particulele mici și ușoare.

În secțiunea verticală longitudinală a buncărului, distribuția încărcăturii este determinată de traiectoriile particulelor de diverse dimensiuni și densități (v. fig. 4 b, precum și de tendința de alunecare a particulelor mari (grele) pe plane de unghi de taluz natural la contactul jetului cu materialul din buncăr. Rezultă o distribuție ca în figura 4, b care evidențiază tendința de segregare a particulelor mari (grele) spre pereții anterior și posterior ai buncărului.

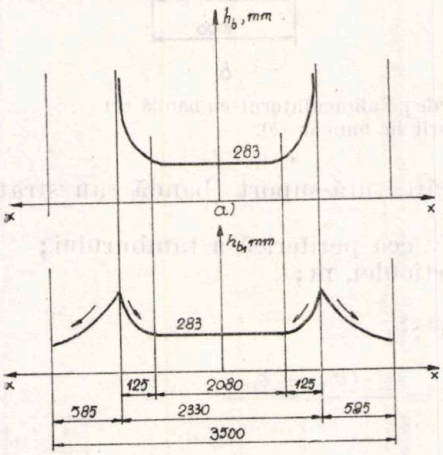


Fig. 5. Distribuțiile transversale, teoretică (*a*) și reală (*b*) ale încărcăturii în buncăr.

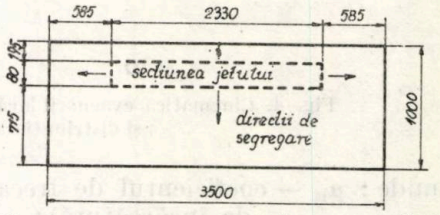


Fig. 6. Imaginea calitativă a segregării încărcăturii în secțiunea buncărului.

Se remarcă deci o tendință generală de segregare a particulelor mari (grele) spre periferia secțiunii buncărului, ilustrată calitativ în figura 6.

5. Influența parametrilor constructivi și funcționali ai alimentatorului pivotant asupra distribuției încărcăturii

În buncărul de alimentare se produce o segregare granulometrică a încărcăturii, determinată de cauze *tehnologice* (dispersia granulometrică și neomogenitatea mineralogică a încărcăturii, în funcție de gradul de pregătire prealabilă și de amestecare) și de cauze *funcționale*, adică de însăși modul de depunere a încărcăturii în buncăr de către alimentator.

Pentru grade de pregătire prealabilă și de amestecare a încărcăturii date, segregația este direct influențată de parametrii constructivi și funcționali ai ansamblului alimentator pivotant (paralel) — buncăr de alimentare a mașinii.

Segregarea *transversală* este condiționată în special de următoarele elemente constructive: diametrul D al roților de lanț de acționare (prin scăderea sa, se reduce lățimea zonelor de segregare laterale interioare); lățimea benzii transportorului B (prin scăderea sa, se reduce lățimea zonelor de segregare laterale exterioare); diferența $L_b - S_t$ (același efect) și de următoarele variabile funcționale: viteza de oscilare v_a (prin creșterea sa, se reduce înălțimea h_b a stratului depus la o cursă și deci tendința de segregare).

Segregarea *longitudinală* este condiționată de înălțimea h a stratului de material de pe banda alimentatorului (prin creșterea sa crește împrăștierea b a jetului și scade lățimea zonelor de segregare anterioară și posterioară); diametrul D_t al tamburului de evacuare (condiționează valorile α_d și v_a și deci cinematica zborului liber al particulelor); lungimea B_b a buncărului și geometria amplasării tamburului de descărcare față de orificiul de alimentare a acestuia (prin scăderea diferenței $B_b - b$ se micșorează lățimea zonelor de segregare anterioară și posterioară; precum și de viteza v_b a alimentatorului (prin creșterea căreia, pînă la limita superioară ce asigură o formare liniștită a stratului depus, mărindu-se împrăștierea jetului b și deci reducîndu-se tendința de segregare).

La proiectarea ansamblului alimentator-buncăr se recomandă să se țină seama de aceste interdependențe (care pot fi precizate cantitativ), în vederea ameliorării performanțelor tehnologice ale alimentatorului.

Ca urmare a segregării rezultate în secțiunea orizontală a buncărului de alimentare, această secțiune nu se deplasează în buncăr paralel cu ea însăși, ci se „surpă" pe „conturul de segregare" (limita dintre zona periferică cu particule mari și grele și zona centrală cu particule mai mici și ușoare). Ca urmare: debitul de material antrenat de dozatorul-tambur este neuniform pe lungimea acestuia (mai mare în zona centrală, mai mic la margini); stratul de material evacuat de dozatorul-tambur este neuniform granulometric pe lungimea acestuia (particule mici și ușoare în zona centrală, particule mari și grele la margini); în zona de evacuare a buncărului ajung succesiv volume de încărcătură neuniforme granulometric, extrase de tamburul dozatorului. Aceste elemente influențează structura longitudinală și transversală a stratului depus pe grătarele cărucioarelor, determinînd neuniformitatea permeabilității și vitezei de aglomerare, cu atît mai pronunțată cu cît lățimea căruciorului este mai mare.

Aceste efecte negative pot fi reduse la minimum prin proiectarea judicioasă a ansamblului utilajelor de alimentare a încărcăturii și de formare a stratului și prin pregătirea prealabilă și amestecarea avansată a încărcăturii.

BIBLIOGRAFIE

1. *I. Oprescu* ș.a., Posibilități de ameliorare a performanțelor tehnologice ale utilajelor de alimentare a încărcăturii și de formare a stratului pe mașinile de aglomerare. Comunicare la sesiunea științifică Fac. Metalurgie — I.C.E.M., septembrie 1980.
2. *I. Oprescu*, ș.a., Cu privire la cinematica formării stratului de încărcătură pe mașinile de aglomerare. Metalurgia, nr. 12, 1981.

L'étude des performances technologiques des alimentateurs de charge pour les bandes d'agglomeration de grande capacité

On étudie la cinématique des particules de charge évacuées par les alimentateurs oscillants dans les installations d'agglomération des minérais et on établie les corelations des paramètres de construction et de fonctionnement de l'ensemble alimentateur — trémie de dosage avec la distribution de la charge dans la trémie.

On présente les possibilités d'ameliorer les performances téchnologiques de cet ensemble, en vue de diminuer la ségrégation de la charge dans la trémie de dosage et, finalement, de réaliser une couche de charge uniforme sur la grille des charriots et d'augmenter les performances de la bande d'agglomération.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C. Z.: 669.1 :621.314.261 :534.321.9

CERCETĂRI PRIVIND UTILIZAREA ENERGIEI ULTRASONICE LA ELABORAREA OȚELULUI ÎN CONVERTIZOARE CU OXIGEN

N. MURGULEȚ, A. NICOLAE, VASILICA DINA, GH. VOICU, A. GEORGESCU*

În lucrare sînt prezentate concluziile unor cercetări referitoare la utilizarea capetelor de lance de la convertizoarele LD prevăzute cu ajutaje generatoare gazodinamice de ultrasunete în locul ajutajelor convenționale.

Una dintre rezervele cele mai importante ale perfecționării tehnologiei și creșterii indicatorilor tehnici și economici în oțelăriile LD o constituie mărirea productivității convertizoarelor, care se poate realiza prin perfecționarea organizării muncii, prin asigurarea unei stabilități mai ridicate a compoziției materialelor din încărcătură și refractarelor, prin folosirea mai largă a mijloacelor de automatizare și cibernetizare, prin reducerea duratei operațiilor auxiliare și — în special — prin mărirea intensității de suflare a oxigenului, exprimate în $m^3/t.min$.

Așa după cum se constată din literatura de specialitate, există două perioade distincte de asimilare a oxigenului la procedeul LD : perioada de decarburare intensă a cărei durată scade cu intensificarea suflării oxigenului și perioada de sfîrșit a cărei pondere procentuală din durata totală a ciclului se mărește odată cu creșterea parametrului menționat. Aceste fenomene determină ca de la o anumită valoare a intensității de suflare, durata totală a ciclului de elaborare să nu se mai micșoreze, rezultînd că există o valoare optimă pentru acest parametru, peste care mărirea debitelor de oxigen este contraindicată datorită dezavantajelor și dificultăților tehnice care apar. Se impune deci ca necesară găsirea unor noi posibilități tehnice și tehnologice prin care, în condițiile suflării unor debite ridicate, să se intensifice și mai mult procesele care au loc în convertizor, fără a se afecta construcția convertizorului, scoaterea de material sau calitatea oțelului.

În acest sens, pornindu-se de la influența pozitivă pe care o are energia ultrasonoră asupra diverselor procese fizice și chimice din alte ramuri ale tehnicii și tehnologiilor, la Facultatea de Metalurgie și Combinatul Siderurgic Galați au fost efectuate, începînd din 1975, cercetări de labora-

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981
*) Prof. dr. ing., Șef lucr. dr. ing., Șef lucr. ing., Șef lucr. ing., Catedra Agregate și instalații tehnologice metalurgice ; Ing. C. S. Galați.

tor și semiindustriale privind posibilitatea intensificării procesului de elaborare a oțelului în convertizoare cu oxigen folosind această nouă tehnologie, care constă, principial, în utilizarea energiei ultrasonore purtate de jetul de oxigen suflat în condiții speciale.

O primă atenție a fost acordată posibilităților reale de obținere a energiei ultrasonice.

S-a apreciat de la început că procedeul cu șanse de aplicare în condițiile concrete ale convertizorului LD este metoda de generare a energiei ultrasonice pe cale gazodinamică. Pentru aceasta s-a propus înlocuirea, parțial sau total, a ajutajelor clasice (conice, cilindrice sau de tip Laval) montate de regulă în capetele de lance, prin ajutaje de construcție specială care să funcționeze ca generatoare gazodinamice de ultrasunete. Astfel, plecînd de la construcția cunoscută a generatoarelor de tip Galton sau Hartmann, s-au proiectat și realizat pentru încercările de laborator și pe stand industrial diverse tipuri de ajutaje generatoare ultrasonice, ale căror schițe constructive sînt prezentate în fig. 1.

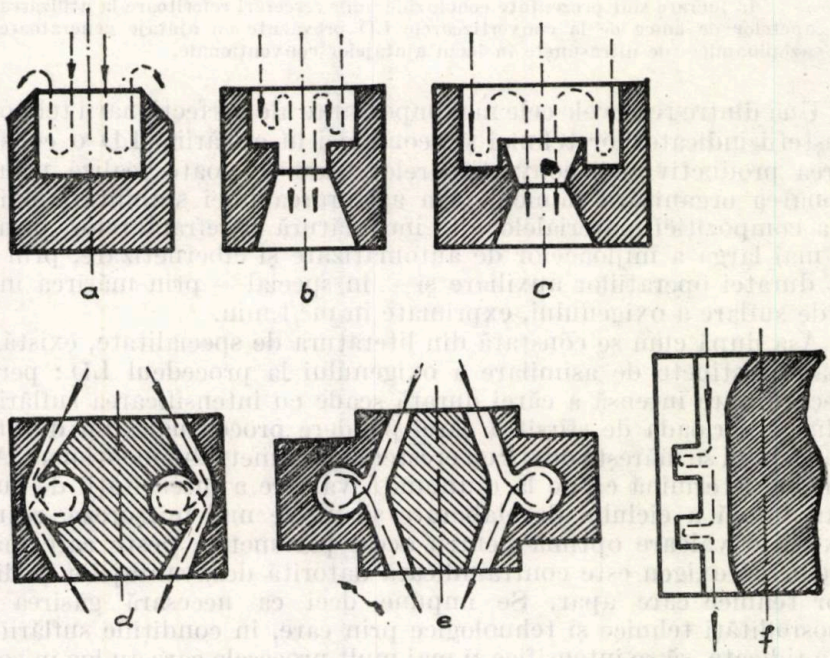


Fig. 1 — Tipuri de rezonatoare ale generatoarelor gazodinamice încercate experimental. *a*) clasic, tip Hartmann, *b*) cu prag; *c*) inelar; *d*) toroidal cu torul la interior; *e*) toroidal cu torul la exterior.

Testările experimentale s-au efectuat fie individual pe fiecare ajutaj, fie folosind capete de lance cu ajutajele menționate, ale căror schițe de confecționare sînt prezentate în figura 2.

Cercetările s-au efectuat pe diverse faze, urmărindu-se următoarele scopuri:

— în faza de laborator s-au măsurat caracteristicile energetice (viteze, presiuni și nivelul sonor măsurat în dB al cîmpului ultrasonic obținut)

pentru fiecare tip de ajutaj, în condiţiile suflării aerului la presiuni de 4—6 bar, în vederea stabilirii construcţiei optime a ajutajelor; de asemenea, s-a urmărit influenţa energiei ultrasonore purtate de jeturi asupra unor procese similare celor din convertizor, influenţă apreciată prin tim-

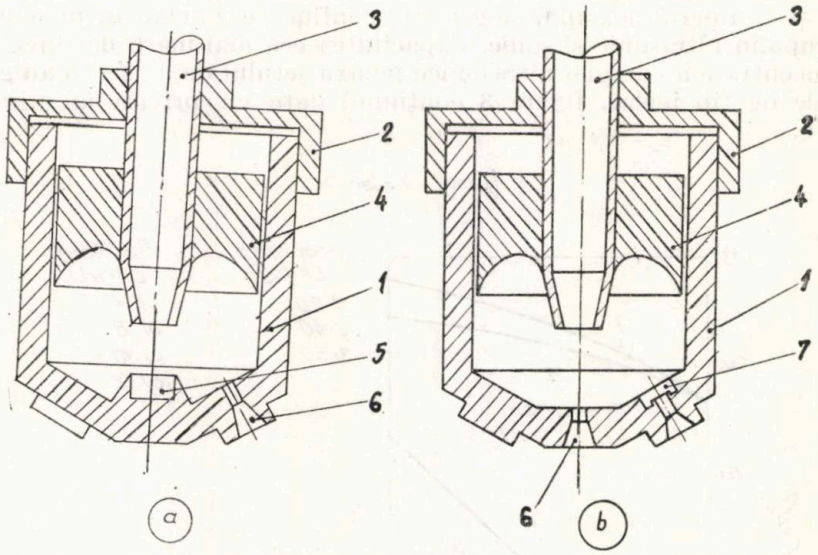


Fig. 2.— Schiţele capetelor de lance utilizate la experimentările de laborator.
a) cap de lance cu generator clasic amplasat central;
b) cap de lance cu generatoare inelare amplasate lateral;
1) corp; *2*) capac; *3*) ajutaj aducţiune gaz;
4) miez deflector; *5*) ajutaj generator clasic;
6) ajutaj clasic; *7*) ajutaj generator inelar.

pul de emulsionare a sistemului apă-detergenţi, precum şi modul în care energia ultraacustică influenţează efectele fenomenului de întrerupere a suflării jeturilor;

— în faza de stand industrial s-au testat ajutajele confecţionate la scară industrială în condiţiile suflării unor jeturi de oxigen la presiuni de 6—12 bar;

— în faza industrială s-a trecut la utilizarea la convertizoarele de la C. S. Galaţi a capetelor de lance prevăzute cu ajutaje generatoare la ultrasunete.

Principalele concluzii care se desprind din cercetările efectuate sînt următoarele:

Odată cu creşterea presiunii de suflare, nivelul sonor al cîmpului ultrasonic creşte, fapt care trebuie pus în special pe seama creşterii vitezei de suflare. Cercetarea mai atentă a rezultatelor experimentărilor scoate însă în evidenţă faptul că acesta nu este singurul factor determinant al creşterii nivelului sonor la mărirea presiunii, deoarece de la anumite valori ale presiunii creşterea nivelului sonor este mai lentă.

Aşa după cum era de aşteptat, mărirea distanţei de la ajutaj determină diminuarea nivelului sonor al cîmpului ultrasonic. Această diminuare este cu atît mai mare cu cît creşte frecvenţa. Dacă se au în vedere şi măsură-

torile în cîmp sonic, se poate admite că, din acest punct de vedere, banda de frecvență optimă este cuprinsă între valorile 15—40 KHz.

Din punct de vedere al tipului de generator, se constată că la distanța de 0,5 m de ajutaj, deci în zona inițială a miezului suprasonic, acesta influențează foarte puțin nivelul sonor. În schimb, la distanța de 1,5 m axial și 1 m periferic, tipul de generator influențează evident nivelul sonor al cîmpului ultrasonic și sonic. Capacitatea cea mai mare de direcționare și concentrare a energiei ultrasonice pe axa jetului de oxigen o au generatoarele de tip inelar, figura 3 conținînd date cu privire la afirmațiile făcute.

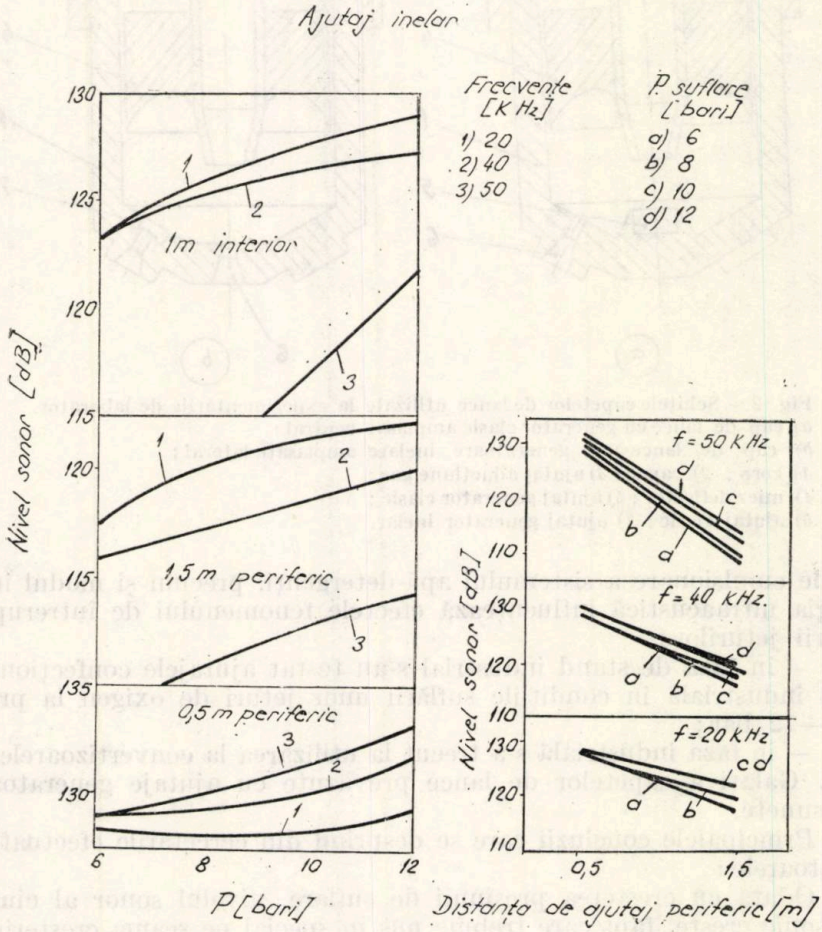


Fig. 3. — Variația caracteristicilor cîmpului ultrasonic produs la suflarea oxigenului prin lance cu generator hidrodinamic inelar.

Prin valorile calculate ale presiunii și intensității sonore, generatoarele gazodinamice de tip inelar și cu prag au performanțe mai bune la presiuni de suflare mai mici (6—8 bar), în timp ce generatoarele toroidale sînt superioare la presiuni ridicate (12—14 bar).

Cercetarea comportării generatoarelor ultrasonice gazodinamice, din punct de vedere al nivelului sonor obţinut, scoate în evidenţă faptul că performanţele superioare se obţin pentru acelaşi tip de generator la anumite valori optime ale caracteristicilor constructive.

Încercările de laborator demonstrează că ajutajele generatoare de ultrasunete sînt superioare ajutajelor convenţionale din punct de vedere al împroşcărilor de material, aşa cum rezultă din figura 4.

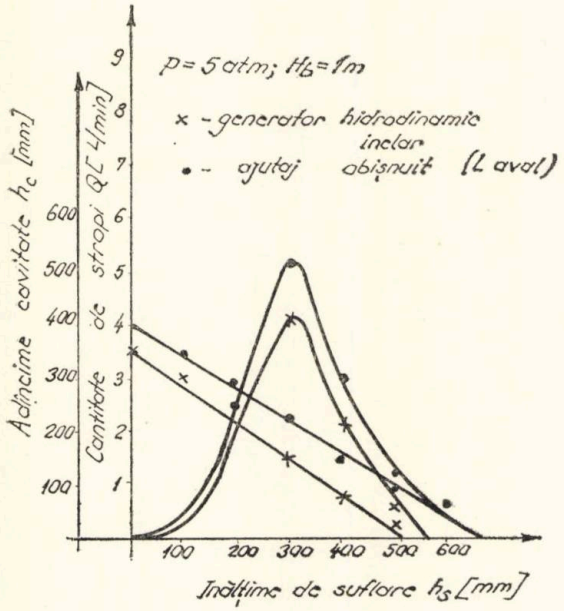


Fig. 4 — Variaţia cantităţii de stropi (Q) şi a adîncimii cavităţii (h) funcţie de înălţimea de suflare şi tipul ajutajului.

Experimentările efectuate pe convertizor cu capete de lance prevăzute cu ajutaje generatoare de ultrasunete au arătat că, faţă de exploatarea clasică, este necesară mărirea presiunii la suflare a oxigenului, pentru ca această nouă tehnologie de suflare a oxigenului să-şi arate superioritatea.

Researches on the Ultrasound Energy Used in the LD Steelmaking

Some experimental results on the usage of the LD lances equipped with the ultrasound generator are presented.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 669.1 : 621.74

CERCETĂRI PRIVIND DIRIJAREA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE A PIESELOR TURNATE DIN OȚEL

L. SOFRONI, C. BRATU*

În lucrare se prezintă rezultatele experimentale obținute în cazul dirijării solidificării pieselor turnate din oțel prin utilizare de microrăcitori.

Se propune dirijarea solidificării pieselor în nodurile termice prin introducerea microrăcitorilor în pastile de polistiren cît și dirijarea solidificării lingourilor în axa termică prin introducerea microrăcitorilor prin împușcare.

În prezent, literatura de specialitate, pe lîngă unele metode clasice de dirijare a procesului de solidificare (legate de proiectarea și construcția formei de turnare și a piesei) și unele neconvenționale (vibrare, tratarea cu ultrasunete, amestecarea mecanică și electromagnetică) semnalează și metode de dirijare a procesului de solidificare prin utilizare de microrăcitori [1], [2], [3].

În calitate de microrăcitori se pot utiliza diferite pulberi metalice pe bază de fier, iar în anumite cazuri și pulberi care conțin pe lîngă fier și elemente de aliere (Cr, Mn, Mo, V, Ti).

Cantitatea de microrăcitori reprezintă 1—3% din masa aliajului care se toarnă și au granulație cuprinsă între 0,1—1,5 mm. Atît cantitatea cît și granulația microrăcitorilor se stabilesc în funcție de parametrii tehnologici ai procesului, cum sînt: temperatura de turnare a oțelului, grosimea de perete, timpul de turnare, [4].

Microrăcitorii introduși în oțelul lichid produc următoarele fenomene:

— are loc un schimb de căldură intens între oțel și microrăcitori datorită suprafeței mari de contact;

— preiau căldura de supraîncălzire și o parte din căldura de solidificare, deci micșorează mult contracția în stare lichidă și la solidificare, ceea ce duce la micșorarea retasurii concentrate;

— produc germeni exogeni de cristalizare, creînd subrăciri locale mari, deci modifică condițiile de cristalizare trecîndu-se la o cristalizare în volum;

— mărește mult viteza de solidificare ceea ce duce la micșorarea neuniformităților chimice (segregațiilor zonale) și finisează structura.

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981.

* Prof. dr. ing.; Șef lucrări. dr. ing., Catedra Turnătorie-forjă

Pentru obținerea efectului optim, microrăcitorii se introduc într-o anumită cantitate și de o anumită granulație.

Metoda de dirijare a procesului de solidificare prin intensificarea schimbului de căldură în interiorul aliajului cu ajutorul microrăcitorilor este determinată de o serie de caracteristici și anume :

— proprietățile fizice și compoziția chimică a microrăcitorilor ;

— metoda de introducere a microrăcitorilor ;

— particularitățile schimbului de căldură dintre aliaj și microrăcitori ;

— particularitățile proceselor fizico-chimice.

Lucrarea de față abordează problema dirijării solidificării oțelurilor prin utilizare de microrăcitori numai în zonele unde viteza de solidificare se micșorează mult și anume :

— dirijarea procesului de solidificare în nodurile termice ale pieselor ;

— dirijarea procesului de solidificare în axa termică a pieselor de tipul lingourilor sau cilindrilor.

Prin utilizarea celor două procedee de dirijare a procesului de solidificare se obține o îmbunătățire considerabilă a omogenității structurale și fizico-chimice, deci obținerea unor piese turnate de calitate, precum și o reducere a consumului de metal.

Prima serie de experimentări s-a făcut pe diverse tipuri de piese care prezintă noduri termice principale și secundare.

Una din piese este prezentată în figura 1.

Piesele s-au turnat dintr-un oțel cu următoarea compoziție chimică : C = 0,28 %; Si = 0,45 %; Mn = 0,58 %; P = 0,034 %; S = 0,04 %; Cu = 0,41 %; Cr = 0,22 %.

Elaborarea oțelului s-a făcut într-un cuptor electric cu arc cu căptușeală acidă și capacitatea de 3 t.

Pentru eliminarea retasurii din nodul termic principal se utilizează o maselotă directă deschisă cu masa de 16 kg, iar pentru eliminarea reta-

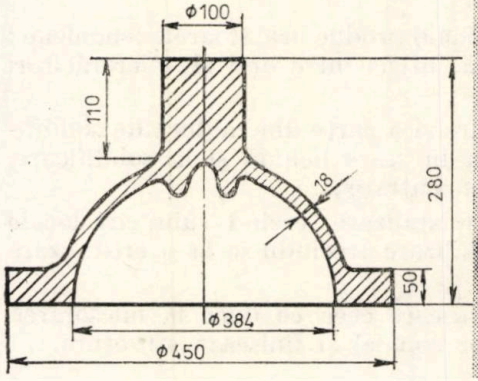


Fig. 1. Capac vană 8 × 25.

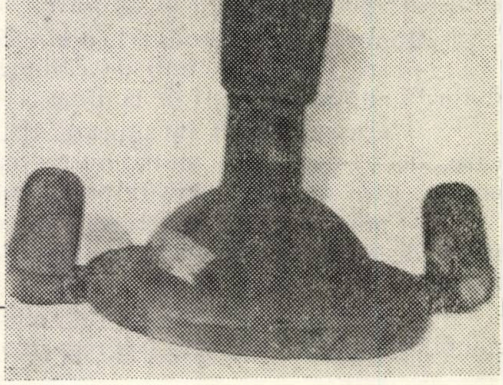


Fig. 2. Capac vană turnat conform tehnologiei existente.

urilor din nodurile termice secundare se utilizează două maselote late-ale închise cu masa de 7 kg fiecare (fig. 2).

Pentru eliminarea retasurilor secundare s-au înlocuit cele două naselote laterale închise, utilizîndu-se metoda de dirijare a solidificării cu nicrorăcitori.

Introducerea microrăcitorilor în nodurile termice secundare se face nainte de turnare prin intermediul unor pastile din polistiren expandat. S-au utilizat microrăcitori tip AOS70 [4] în cantitate de 2 kg repartizați n părți egale în 5 pastile din polistiren tip plăci și amplasate în jurul niezului central. Alimentarea piesei s-a făcut conform tehnologiei exis-ente, adică prin două alimentatoare tangențiale.

Piesa secționată cu flacără oxiacetilenică și apoi polizată, pentru a se cerceta apariția retasurilor în nodurile termice secundare este prezen-tată în figura 3.

De menționat că s-au turnat mai multe piese care au fost secționate după olane diferite, și în toate cazurile nu s-au constatat retasuri în nodurile termice secundare.

Dacă nu se ia în considerare masa rețelei de turnare (considerată aceeași pentru ambele variante) rezultă că în cazul metodei propuse coe-ficientul de scoatere este de 74% față de 60% în varianta existentă.

A doua serie de experimentări s-a făcut pentru dirijarea procesului de solidificare în axa termică cu ajutorul microrăcitorilor pe două lingouri octogonale de 1100 kg.

Introducerea microrăcitorilor în axa termică s-a făcut prin împuș-care, cu ajutorul unei instalații pneumatice, după turnarea oțelului în lingotieră.

Schema de principiu a metodei este prezentată în figura 4. Compoziția chimică a oțelului turnat în cele două lingouri (un lingou turnat în mod obișnuit și celălalt lingou turnat cu microrăcitori introduși prin împuș-care) a fost următoarea: C = 0,14%; Si = 0,37%; Mn = 0,56%; P = = 0,018%; S = 0,016%; Cu = 0,07%; Ni = 0,08%; Mo = 0,02%.

Temperatura oțelului, măsurată în oala de turnare cu ajutorul termocu-plului de imersie Pt-PtRh18 a fost de 1640°C. Timpul de umplere al lingo-tierei și maselotei a fost de 95 secunde. După umplerea lingotierei la inter-vale de timp de cîte 1 min s-au introdus prin împușcare trei cartușe. Masa unui cartuș a fost de 700 g (580 g pulbere de fier tip FREM și 120 g cartușul) ceea ce a reprezentat 0,2% din masa lingoului.

Din cele două lingouri turnate s-au realizat șaibe cu grosimea de 20 mm, pentru a cerceta macrostructura, segregația zonală și proprietățile me-canice.

Macrostructura celor două lingouri este prezentată în figura 5. Din analiza macrostructurilor (lățimea lingoului a fost de 350 mm) rezultă o întindere a zonei de cristale echiaxiale de 30 mm (figura 5, a) și respectiv de 150 mm (figura 5, b).

Deci prin introducerea microrăcitorilor întinderea zonei de cristale colum-nare se micșorează și se mărește zona de cristale echiaxiale, fapt confir-mat și în experimentările de laborator prezentate în lucrarea [4].

Pentru cercetarea segregației sulfului s-au făcut amprente Baumann. Din analiza celor două amprente a rezultat o distribuție mai uniformă a segregației sulfului pe secțiunea lingoului împușcat cu microrăcitori.

În același timp s-a luat șpan cu un burghiu de 5 mm, pentru analiza chimică a segregației carbonului și sulfului (determinările s-au făcut pe un aparat LECO).

În figura 6 se prezintă rezultatele analizelor chimice și sulfului pentru lingoul de 1100 kg. Pe linia AB se indică segregația carbonului în sutimi.

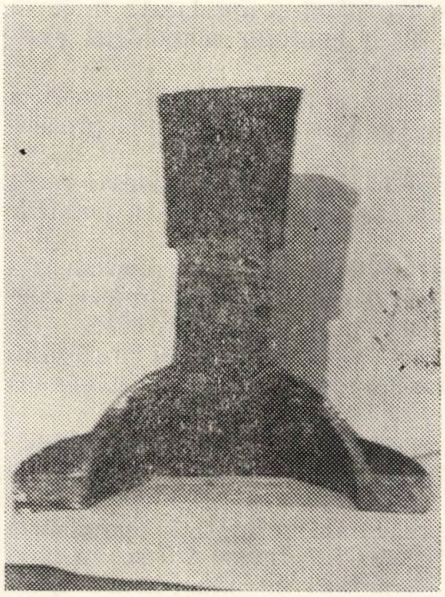


Fig. 3. Secțiune printr-un capac vană, turnat cu microrăcitori.

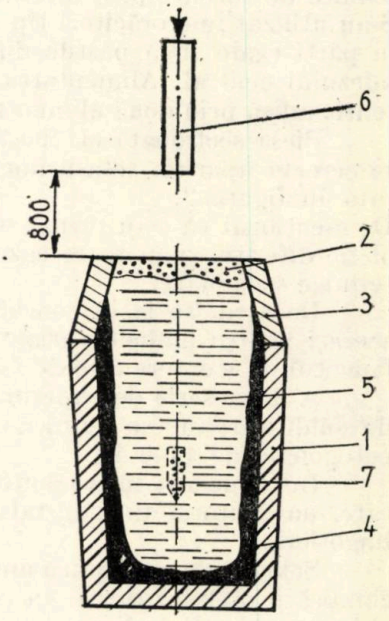


Fig. 4. Modul de introducere a microrăcitorilor prin împușcare în axa termică.

1 — lingotieră ; 2 — pulbere exotermă ; 3 — maselotă ; 4 — crustă solidificată ; 5 — oțel lichid ; 6 — instalația pneumatică de împușcare ; 7 — cartuș.

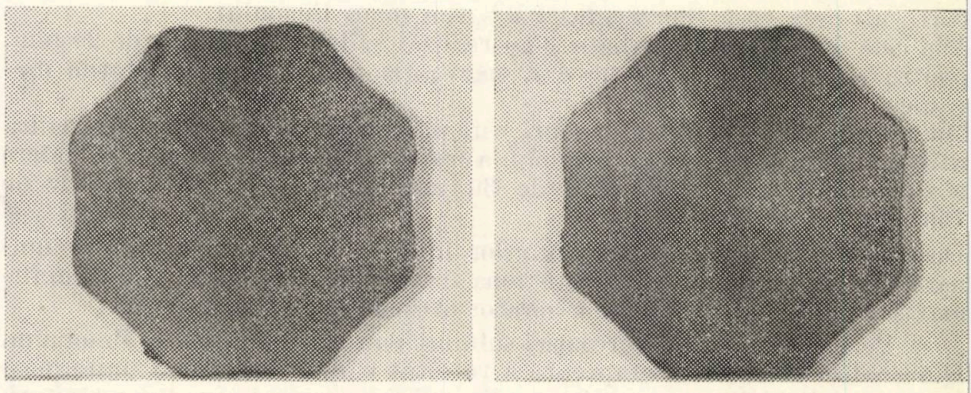


Fig. 5. Macrostructura lingoului turnat fără microrăcitori (*a*) și turnat cu microrăcitori (*b*).

iar pe linia CD se indică segregația sulfului în miimi. Cifrele de deasupra liniilor indică compoziția chimică în cazul lingoului turnat fără microrăcitori, iar cele de sub linii în cazul lingoului turnat cu microrăcitori.
Din figura 6, rezultă că domeniile de segregație ale carbonului și sulfului sînt localizate la sfîrșitul zonei de cristale columnare și în zona axei termice, pentru lingoul turnat fără microrăcitori, iar pentru lingoul turnat

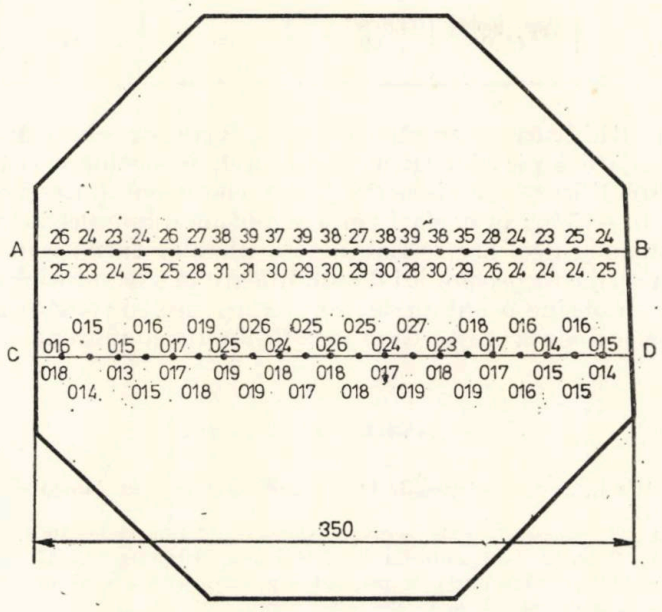


Fig. 6. Segregația carbonului și sulfului pentru lingoul de 1100 kg;
AB — segregația carbonului;
CD — segregația sulfului.

cu microrăcitori, tendința de segregație a carbonului și sulfului scade. Explicația teoretică a micșorării segregației carbonului și sulfului poate fi următoarea: în cazul împușcării cu microrăcitori la diferite intervale de timp se întrerup curenții de convecție, iar transferul de masă datorită forțelor capilare este mult diminuat, deoarece lungimea dendritelor este mai mică, iar numărul lor este mai mare și deci canalele capilare au dimensiuni mai mici.

Pentru încercările mecanice s-au utilizat probe rezultate din semifabricatele forjate rezultate din cele două lingouri turnate. Rezultatele încercărilor mecanice sînt prezentate în tabelul 1.

Rezultă deci o îmbunătățire de circa 20% a proprietăților mecanice și în special a celor de plasticitate și tenacitate, în cazul utilizării microrăcitorilor.

În urma experiențelor efectuate rezultă următoarele concluzii:

— cele două metode de dirijare propuse în lucrarea [4] sînt simple din punct de vedere tehnologic și nu necesită investiții speciale;

Tabelul 1.

Proprietăţile mecanice.

Lingou	Rm daN/mm²	Rc daN/mm²	A %	Z %	KCU daJ/cm²
turnat obişnuit	43,0	26,8	24	36	6,1
turnat cu microrăcitori	46,0	29,5	30	48	9,0

— prin utilizarea microrăcitorilor în vederea eliminării nodurilor termice secundare a pieselor turnate din oţel, se obţine o reducere a defectelor de solidificare cu circa 25%, iar coeficientul de scoatere creşte în medie cu 10—15%; în acelaşi timp se obţine o îmbunătăţire a proprietăţilor mecanice şi deci creşte fiabilitatea pieselor turnate în exploatare;

— prin dirijarea procesului de solidificare în axa termică a lingourilor şi cilindrilor se obţine o îmbunătăţire a omogenităţii structurale şi fizico-chimice, ceea ce duce la creşterea proprietăţilor fizico-mecanice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Rijikov, A. A.* ş.a., Soverşenstvovanie tehnologhii stalnogo litia, Moscova, Maşinostroenie 1977.
2. *Madianov, A. M.*, Suspenzionnaia razlivka, Moscova, Metallurghia, 1969.
3. *Efimov, V. A.*, Razlivka i cristallizaţia stali. Moscova, Metallurghia, 1976.
4. *Bratu, C.*, Cercetări privind dirijarea procesului de solidificare a aliajelor feroase turnate în piese. Bucureşti, Teză de doctorat, 1980.

Study on the Directional Solidification of Steel Castings

The present work deals with some theoretical and experimental aspects on the directional solidification of steel castings. The experimental methods and results are presented. By microchills using the solidification rate increases 3...4 times and the shrinkage is lowered by 30...40%.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 621.771
517

ASUPRA COMPORTĂRII VISCO-PLASTICE LA DEFORMAREA MATERIALELOR METALICE

N. ATANASIU, ECATERINA CIOARĂ*

Analiza procesului de deformare la tragerea țevilor cu dorn fix se face pornind de la o ecuație constitutivă viscoplastică de tip Bingham.

Folosind teorema asupra puterii totale consumate se determină formula pentru calculul tensiunii de tragere în care sînt incluși principalii parametri ai procesului.

Datele numerice obținute evidențiază faptul că viteza de tragere este un factor care influențează asupra tuturor celorlalți parametri dacă se iau în considerare efectele viscoase ale materialului.

În cadrul teoriei plasticității „clasice" efectele vîscoase ale materialelor metalice sînt neglijate, de aceea procesele de deformare sînt considerate ca fiind independente de timp [1].

Vîsco-plasticitatea care se ocupă de efectele reologice în faza plastică permite să se explice corect influența variației vitezelor de deformare asupra deformării permanente.

În lucrarea de față se descrie o teorie a tragerii țevilor în care principalele caracteristici mecanice ale materialului deformat sînt incluse într-o ecuație constitutivă vîscoplastică de tip Bingham de formă [2], [3].

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2\eta}\left\langle 1 - \frac{\sigma_y}{\sqrt{3}\sqrt{II_s}}\right\rangle s_{ij} \tag{1}$$

unde: $\dot{\varepsilon}_{ij}$ reprezintă componentele vitezei de deformare; η — coeficientul de viscozitate; σ_y — limita de plasticitate; II_s — invariantul al doilea al deviatorului tensiunii; s_{ij} — componentele deviatorului tensiunii.

Adoptînd configurația de mișcare axial-simetrică (fig. 1), raportată la un sistem de coordonate cilindrice (R, θ, Z), cîmpul vitezelor va fi [4], [5], [6]:

$$v(R) = R_{of} v_f \frac{\sin \beta_f}{\sin(\alpha + \beta_f)} \frac{1}{R} \tag{2}$$

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981

* Conf. dr. ing., Catedra Tehnologia materialelor și sudură, Lector dr. Catedra Matematici I.

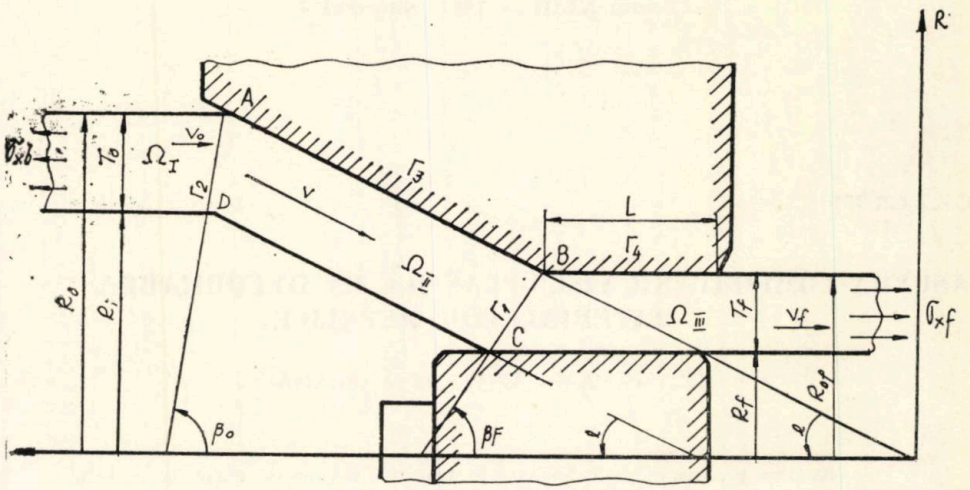


Fig. 1 Geometria și configurația mișcării axial-simetrică : σ_{xf}-tensiunea de tragere ; σ_{xb}-tensiunea inversă ; α-unghiul matriței ; β_0 și β_f-semiunghiul conului inițial și respectiv final cu discontinuități ale vitezei ; T_0 și T_f-grosimea de perete inițială și respectiv finală.

În acest caz tensorul vitezelor de deformare este:

$$\dot{\varepsilon}_{RR} = \frac{\partial v_R}{\partial R} = R_{of} v_f \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg}\beta + 1} \frac{1}{R^2}$$

$$\dot{\varepsilon}_{\theta\theta} = \frac{v_R}{R} = -R_{of} v_f \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg}\beta_f + 1} \frac{1}{R^2} \tag{3}$$

$$\dot{\varepsilon}_{ZR} = \frac{1}{2}\frac{\partial v_Z}{\partial R} = \frac{1}{2} R_{of} v_f \frac{1}{\operatorname{tg}\alpha \operatorname{cotg}\beta_f + 1} \frac{1}{R^2}$$

$$\dot{\varepsilon}_{ZZ} = \dot{\varepsilon}_{\theta Z} = \dot{\varepsilon}_{R\theta} = 0$$

Cîmpul tensiunilor nefiind cunoscut în Ω_{II} se folosește teorema energiei totale consumate pentru calculul forței de tragere:

$$F = \pi (R_{of}^2 - R_{if}^2)\, \sigma_{xf} \tag{4}$$

Scriind energia totală consumată de procesul de deformare a unei porțiuni de material $\Omega > \Omega_{II}$, cu frontiera S, rezultă:

$$\iiint_{\Omega} \sigma_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij}\, d\omega + \iint_{\Gamma_1} \bar{\sigma}_i[\bar{v}_i]\, dS + \iint_{\Gamma_2} \bar{\sigma}_i[\bar{v}_i]\, dS - \iint_{S} \bar{\sigma}_i \bar{v}_i\, dS = 0 \tag{5}$$

în care: $\bar{\sigma}_i$ este vectorul tensiune; $[\bar{v}_i]$ — saltul cîmpului de viteze la traversarea suprafețelor de discontinuitate Γ_1 și Γ_2.

Puterea tensiunii pe unitate de volum este:

$$\sigma_{ij}\dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{2\sigma_y}{\sqrt{3}}\sqrt{II_{\dot{\varepsilon}}} + 4\eta II_{\dot{\varepsilon}} \tag{6}$$

în care: $II_{\dot{\varepsilon}}$ — al doilea invariant al tensorului vitezelor de deformare.

Ținînd seama de (6) și calculînd prima integrală din (5) rezultă:

$$\dot{W} = 4\pi\eta A^2\left\{\left(\frac{1}{R_{ij}} - \frac{1}{R_{of}}\right)(\operatorname{cotg}\alpha + \operatorname{cstg}\beta_f) + \left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R_i}\right)\times\right.$$

$$\left.\times(\operatorname{cotg}\alpha + \operatorname{cotg}\beta_0)\right\} \tag{7}$$

unde: $A = R_{of}v_f\dfrac{\sqrt{\operatorname{tg}^2\alpha\dfrac{1}{4}}}{\operatorname{tg}\alpha\operatorname{cotg}\beta_f + 1}$

Componenta tangențială a vectorului viteză $\bar{v}_t$ pe suprafața Γ_1 este:

$$[\bar{v}_t]_{\Gamma_1} = v_0\cos\beta_0\left[1 - \frac{\operatorname{tg}\beta_0}{\operatorname{tg}(\alpha + \beta_0}\right] \tag{8}$$

astfel că:

$$\dot{W}_{\Gamma_1} = 4\pi\eta v_f A\,(\operatorname{cotg}\beta_f - \operatorname{cotg}(\alpha + \beta_f)\ln\frac{R_{0f}}{R_{if}} \tag{9}$$

În mod similar se deduce:

$$\dot{W}_{\Gamma_2} = 4\pi\eta\, v_0 A\,(\operatorname{cotg}\beta_0 - \operatorname{cotg}(\alpha + \beta_0)\ln\frac{R_0}{R_i} \tag{10}$$

Pentru calculul ultimei integrale din (5) vom considera:
— suprafața cilindrică Γ_4, generată de segmentul BE;
— suprafața plană Γ_H, de ecuația $Z = Z_H$;
— suprafața plană Γ_G, de ecuația $Z = Z_G$.

În vederea calculării integralelor pe suprafețele Γ_3 și Γ_4 se consideră:

a) pe suprafața matriței Γ_3 are loc o frecare dată de componenta tangențială a vectorului tensiune:

$$\sigma_t = m\sqrt{II_s} \tag{11}$$

unde: m este un coeficient de frecare constant: $0 < m \leqslant 1$.

b) starea de tensiune pe Γ_4 este la limita de plasticitate;

c) coeficienții de frecare pe Γ_3 și Γ_4 sînt egali.

Efectuînd calculele se obține:

$$\dot{W}_{\Gamma_3} = 4\pi\eta m \frac{R_{0f}}{R_0} v_f A \frac{\sin\beta_f}{\sin\alpha\sin(\alpha+\beta_f)}\left(\frac{R_0}{R_{0f}}-1\right) \tag{12}$$

$$\dot{W}_{\Gamma_4} = \frac{\alpha}{\sqrt{3}}\pi m\sigma_y v_f R_{0f} L \tag{13}$$

$$\iint_{\Gamma_G}\bar{\sigma}_i\bar{v}_i\,dS = v_f R_{0f}\left[1-\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right]\gamma\sigma_{xf} \tag{14}$$

$$\iint_{\Gamma_H}\bar{\sigma}_i\bar{v}\,dS = -\pi v_f R_{0f}^2\left[1-\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right]\gamma\sigma_x b \tag{15}$$

unde: $\gamma = \dfrac{1+\operatorname{tg}\alpha\operatorname{cotg}\beta_0}{1+\operatorname{tg}\alpha\operatorname{cotg}\beta_f}$

Introducînd în (5) expresiile (7), (9) — (15) și împărțind cu $\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_y\pi v_f R_{0f}\left[1-\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right]\gamma$ se obține formula pentru calculul tensiunii de tragere σ_{xf} de formă:

$$\frac{\sigma_{xf}}{\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_y} = \frac{\sigma_{xb}}{\frac{2}{\sqrt{3}}\sigma_y} + A_1 + B_1 \tag{16}$$

unde:

$$A_1 = \sqrt{\varepsilon_{RR}^2+\varepsilon_{RR}\varepsilon_{\theta\theta}+\varepsilon_{\theta\theta}^2} + \frac{\operatorname{cotg}\beta_0-\operatorname{cotg}(\alpha+\beta_0)+\operatorname{cotg}\beta_f-\operatorname{cotg}(\alpha+\beta_f)}{1+\frac{R_i}{R_0}} +$$

$$+\frac{m}{\left[1-\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right]\gamma}\left[\frac{L}{R_{0f}}+\frac{\sin\beta_f}{\sin\alpha\sin(\alpha+\beta_f)}\left(\frac{R_0}{R_{0f}}-1\right)\right]$$

$$B_1 = \frac{2/\sqrt{3}\,\eta\gamma_f}{\sigma_y\left[1-\left(\frac{R_i}{R_0}\right)^2\right]R_{0f}\gamma}\left\{\left(\frac{R_{0f}}{R_{if}}-1\right)(\operatorname{cotg}\alpha+\operatorname{cotg}\beta_f)+R_{0f}\left(\frac{1}{R_0}-\frac{1}{R_i}\right)\right.$$

$$(\operatorname{cotg}\alpha+\operatorname{cotg}\beta_0)+\frac{A}{R_{0f}v_f}[\operatorname{cotg}\beta_f-\operatorname{cotg}(\alpha+\beta_f)]\ln\frac{R_0}{R_{if}}+\frac{v_0}{v_f^2R_{0f}}A$$

$$\left.[(\operatorname{cotg}\beta_0-\operatorname{cotg}(\alpha+\beta_f)]\ln\frac{R_0}{R_i}+\frac{m}{v_fR_0}A\frac{\sin\beta_f}{\sin\alpha\sin(\alpha+\beta_f)}\left(\frac{R_0}{R_{0f}}-1\right)\right\}$$

Formula (16) permite calculul tensiunii de tragere în funcţie de: limita de plasticitate, coeficientul de viscozitate, viteza de tragere, reducerea secţiunii, reducerea grosimii peretelui, coeficientul de frecare şi lungimea de calibrare a matriţei.

Pentru a minimiza tensiunea de tragere în funcţie de ceilalţi parametri care intervin în procesul tragerii ţevilor (formula 16) s-a elaborat

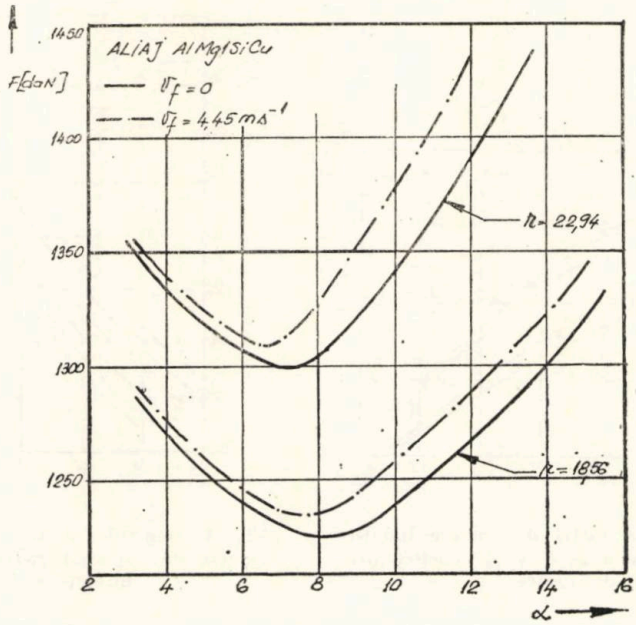


Fig. 2 Dependenţa forţei de tragere de unghiul conului matriţei şi de reducerea secţiunii

un program de calculator în limbaj Fortran. Astfel, în fig. 2 s-a reprezentat dependenţa forţei de tragere de semiunghiul conului matriţei şi de reducerea secţiunii calculată cu expresia:

$$r\,\% = 100\left[1 - \left(\frac{R_{0f}}{R_0}\right)^2\right] \tag{17}$$

În analiza procesului s-a luat în considerare şi parametrul eficacităţii vitezei dat de relaţia:

$$N = \frac{v_f \cdot \eta}{\sigma_y R_{0f}} \tag{18}$$

Studiul comparativ al soluţiilor descrise s-a făcut pentru un aliaj de aluminiu AlMgSiCu în cazul a două viteze de tragere.

În calculele efectuate s-au folosit următoarele valori: limita de plasticitate $\sigma_y = 245$ Nm^{-2}, coeficientul de viscozitate $\eta = 0{,}239$ MNm^{-2}s; grosimea de perete $T_f = 1{,}40$ mm; coeficientul de frecare $m = 0{,}02$,

lungimea de calibrare $L = 20$ mm; raza exterioară inițială $R_0 f = 15$ mm; reducerea secțiunii $r = 18{,}56$ și $22{,}94\%$, iar tensiunea inversă $\sigma_{xb} = 0$. Pentru coeficientul eficacității vitezei N a rezultat valoarea 0,242.

Se observă că viteza de tragere influențează forța de tragere și unghiul α_{opt} pentru fiecare reducere a secțiunii. Astfel, pentru $v_f = 4{,}45$ ms^{-1}, forța de tragere $F = 1220$ daN în cazul $r = 18{,}56\%$ și $F = 1310$ daN

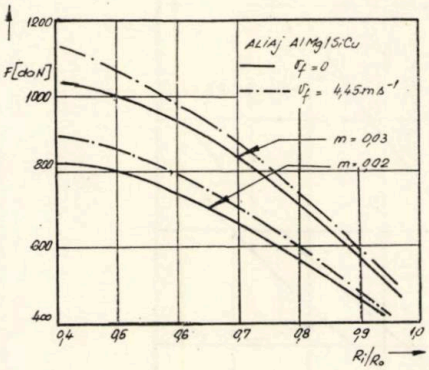


Fig. 3 Variația forței de tragere funcție de raportul razelor R_i/R_0 și de coeficientul de frecare

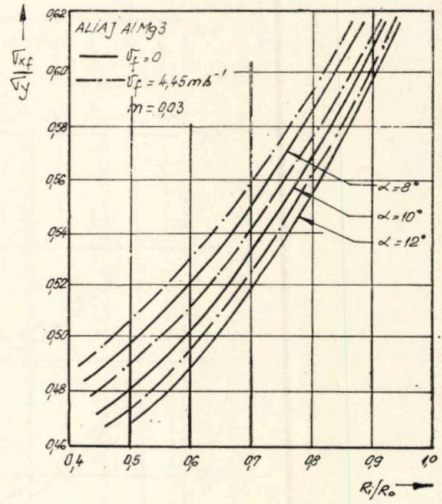


Fig. 4. Dependența tensiunii relative de tragere de raportul razelor R_i/R_0 și de unghiul matriței

pentru $r = 22{,}94\%$, iar unghiul $\alpha_{opt} = 8°$ în primul caz și $\alpha_{opt} = 7°$ la cea de a doua reducere.

În fig. 3 s-a reprezentat variația forței de tragere în funcție de raportul razelor R_i/R_0 și de coeficientul de frecare; în calcule s-au folosit următoarele valori: unghiul $\alpha_{opt} = 10°$; viteza de tragere $v_f = 0$ și $v_f = 4{,}45$ ms^{-1}; coeficientul de frecare $m = 0{,}02$ și $0{,}03$. Se observă creșterea substanțială a forței de tragere cu mărimea coeficientului de frecare și a vitezei de tragere.

Dependența tensiunii relative de tragere de raportul razelor R_i/R_0 și de unghiul α, pentru două viteze s-a reprezentat în fig. 4. Calculele s-au efectuat pentru aliajul AlMg3, folosindu-se următoarele date:

$$\sigma_y = 277 \text{ Nm}^{-2};\ \alpha = 8°, 10° \text{ și } 12°;\ m = 0{,}03;\ v_f = 0 \text{ și } v_f = 4{,}45 \text{ ms}^{-1}$$

Se constată că tensiunea relativă de tragere crește cu scăderea unghiului α pe măsură ce raportul R_i/R_0 crește.

Concluzii

Soluția adoptată pentru a descrie procesul de tragere a țevilor evidențiază faptul că viteza de tragere influențează ceilalți parametri ai procesului. Astfel, odată cu creșterea vitezei crește forța de tragere,

unghiul α_{opt} se micşorează, reducerea maximă a secţiunii descreşte, iar reducerea grosimii peretelui scade cu viteza de lucru.

Aceste concluzii se menţin în situaţia în care nu se modifică cinematica frecării de contact metal-sculă. De exemplu, creşterea coeficientului de frecare determină sporirea unghiului matriţei şi scăderea reducerii maxime posibile.

BIBLIOGRAFIE

1. *Avitzur, B.*, Metal forming : processes and analysis, McGraw Hill Company, New York (1968)
2. *Perzyna, P.*, Fundamental problems in viscoplasticity, Advanc. Appl. Mech. Nr. 9 (1966)
3. *Cristescu, N.*, Asupra tragerii ţevilor cu diverse viteze, Metalurgia, Nr. 10 (1976) pag. 535
4. *Atanasiu, N., E. Cioară, Z. Atanasiu*, Contribuţii privind tragerea ţevilor pe dop fix, Cercetări metalurgice, Vol. 19 (1978) pag. 607
5. *Atanasiu, N. şi alţii*, Kaltziehen von Rohren, Theoretische Grundlagen-praktische Hinweise, Bander Bleche Rohre Nr. 3 (1979) pag. 90
6. *Atanasiu, N., şi alţii*, Le comportement à la déformation plastique des alliages d'aluminium pendant l'étirage des tubes à minces parois, Mécanique Appliquée Nr. 1 (1979) pag. 45

On the Viscoplastic Behaviour of the Metallic Material Deformation

The paper presented the results of the investigation concerning the viscoplastic flow of metals during the cold drawing of the tubes. It was described, on the basis of the constitutive viscoplastic equation of Bingham type, a theory of drawing stress, taking into account the main technological parameters.

Results obtained by the given formulae used to calculate the drawing stress, are in good agreement with the experimental data.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

C.Z.: 33

AUTOCONDUCEREA — TENDINȚA FUNDAMENTALĂ ÎN PROCESUL EDIFICĂRII DEMOCRAȚIEI SOCIALISTE ÎN ȚARA NOASTRĂ

A. CLEJA, D. IACOB*

Evidențiind existența, în succesiunea orînduirilor social-politice a mai multor etape de organizare politică a societății (etapa protosistemelor politice, etapa sistemelor politice de tranziție), lucrarea argumentează legitatea realizării și generalizării sistemelor politice autoorganizate.

De asemenea, lucrarea demonstrează calitatea Partidului Comunist Român de a fi depozitarul istoric și principalul promotor al autoconducerii în viața politică românească, trecînd în revistă și unele exigențe și implicații ale autoconducerii, în etapa actuală.

1. Organizare și autoorganizare în dinamica sistemelor politice. Considerații generale.

Experiența istorică a închegării și succedării orînduirilor social-politice, a regimurilor politice argumentează cu elocvență, credem, faptul că unele sisteme politice își demonstrează capacitatea de autodepășire, de autoperfecționare prin acțiunea, prin creația de muncă productivă (materială și spirituală), de activitate politică a indivizilor, a instituțiilor, prin dinamica normelor și valorilor cuprinse într-un sistem sau altul. Tocmai prin aceasta se adaptează la condițiile mediului social, își probează viabilitatea și sînt confirmate de istorie. În lipsa acestei trăsături sistemul politic nu se realizează ca atare, devine o simplă organizare politică, cade în formalism, necîștigînd aderența maselor. În virtutea acestei situații, istoricește vorbind, sînt de înregistrat următoarele „alternative":

a) organizarea se realizează de către un organizator exterior la modul evasitotal domeniului organizat; în acest caz, în chip fatal, interesele organizatorului vor fi tranșant divergente în raport cu interesele membrilor colectivității organizate, deși, de regulă, organizatorul mimează o adaptare, în fond de formă și nu de fond, la interesele celor constrînși la un anumit tip de organizare;

b) inclus domeniului organizat, organizatorul acționează social:

— sau, în principal, în concordanță cu doar propriile sale interese, interese concentrate în scopul conservării, perpetuării și amplificării proprietății private;

Manuscris primit la data de 7 iulie 1981.
* Prof. dr., Lector., Catedra Socialism științific.

— sau, în concordanţă cu interesele întregii colectivităţi, organizatorul autoinvestindu-se şi demonstrîndu-şi practic rolul de port-drapel, de avanpost al progresului întregului sistem social, organizatorul sprijinindu-se în acţiunea sa, novatoare în planul general al istoriei, pe acţiunea tot mai intensă a colectivităţii umane globale;

c) prin maturizarea unor potenţe de participare la organizare, printr-un complex proces de acumulare a competenţelor politice şi profesionale la dimensiunea întregii colectivităţi umane, aceasta îşi făureşte treptat capacitatea de autoorganizare; această tendinţă este declanşată de chiar organizatorul sistemului politic şi legitimată, probată, în primul rînd, prin disponibilităţile şi actele de autoorganizare ce-i sînt intrinseci; în această etapă organizatorul îşi păstrează, şi chiar pentru timp îndelungat, existenţa distinctă şi, în mod dialectic, îşi intensifică activitatea tocmai pentru a dinamiza, accelera, direcţiona autoorganizarea întregului ansamblu social.

Funcţie de această posibilă dinamică a proceselor politice, „istoria" vieţii politice a societăţii poate fi punctată, eventual, în felul următor:

a) *etapa protosistemelor politice*, a organizărilor politice izvorînd din interese sociale divergente; practic etapa orînduirilor sociale bazate pe exploatare;

b) *etapa sistemelor politice de tranziţie*; în această etapă partidele comuniste sprijinindu-se pe clasa muncitoare, pe alianţa acesteia cu masele largi muncitoare, declanşează procesul realizării unor deziderate general democratice, de apropiere de socialism, procesul edificării în timp a democraţiei socialiste. (etapa realizării revoluţiei socialiste).

c) *etapa sistemelor politice autoorganizate* bazate pe realizarea procesuală a autoconducerii maselor muncitoare (etapa sistemelor politice propriu-zise, autentice, mature).

Evident, la scara istoriei şi a societăţii umane mondiale între aceste etape, ipostaze totodată a sistemelor politice, există atît un raport de succedare temporală cît şi de coexistenţă. În cadrul acestor posibilităţi, îmbinarea generalului cu particularul poate da o multitudine de „unicate" de experienţă şi modalităţi de organizare. Logica progresului social-global şi experienţa istorică a mersului înainte al omenirii învederează, fără putinţă de tăgadă, legitatea realizării şi generalizării sistemelor autoorganizate.

În ţara noastră, după cel de-al IX-lea Congres al P.C.R., cu deosebire după lansarea în viaţa practică a strategiei de făurire a societăţi socialiste multilateral dezvoltate şi înaintare spre comunism s-au realizat o serie de procese care au dus la închegarea sistemului politic românesc autoorganizat, bazat pe autoconducerea muncitorească, pe generalizarea treptată, odată cu maturizarea democraţiei muncitoreşti, a autoconducerii în toate domeniile societăţii şi în perimetrul tuturor claselor şi categoriilor sociale. Elementul vital rezidă în activitatea Partidului Comunist Român, în capacitatea acestuia de a se autoconduce şi de a iradia valenţele autoconducerii în întregul ansamblu social.

2. **Partidul Comunist Român — depozitar istoric şi principalul promotor al autoconducerii în viaţa politică românească.** Îngemănînd într-un proces coerent criterii de acţiune socială cu autentică încărcătură demo-i

cratică, elaborînd și lansînd în practică ample proiecte de activitate politică și social-economică, direcționînd cu rigoare și consecvență revoluționară investirea cu puterea faptului de viață a proiectelor elaborate, rolul conducător al partidului se realizează, în consecință, în țara noastră, întemeindu-se pe conducerea activității de partid de către partidul însuși, pe autoconducerea realizată în interiorul partidului.

Analizînd procesualitatea genezei și realizării autoconducerii, puternic evidentă în activitatea Partidului Comunist Român astăzi, în țara noastră, remarcăm că această caracteristică organică a partidului își află rădăcini adînci, mergînd pe fir istoric spre perioada de sfîrșit a secolului al XIX-lea. Este lesne de demonstrat că, încă atunci, mișcarea muncitorească românească încorporează criterii de acțiune revoluționară, cu substanță democratică. Astfel, C. Dobrogeanu-Gherea prin al său „Ce vor socialiștii români" preconiza „Trecerea proprietăților statului în stăpînirea comunelor ... Toate lucrările statului să fie date la grupurile de muncitori cînd vor fi constituite...". Bazîndu-se pe această primă etapă programatică, Partidul Social Democrat al Muncitorilor din România, partid marxist, revoluționar argumenta necesitatea înlăturării „robiei degradatoare a poporului muncitor" prin „prefacerea tuturor instrumentelor de muncă în proprietatea colectivă a societății întregi", prin „desființarea claselor", a „oricărei neegalități politice și economico-sociale, neegalități de sex, rasă, națiune...". Avînd drept fundament aceste criterii P.S.D.M.R. a elaborat proiecte concrete de acțiune socială în interesul maselor asuprite, a acționat — la dimensiunea epocii respective — făurind premizele declanșării luptei efective pentru socialism, pentru democrație și progres multilateral în țara noastră. Avînd originea direct în acest prim partid politic al clasei muncitoare din România, Partidul Comunist Român a preluat pe o treaptă superioară ideile și valorile sale de acțiune reușind, inclusiv în perioada grea a ilegalității, a unor raporturi de mare complexitate cu Internaționala a III-a Comunistă, să conducă cu fermitate masele muncitoare în lupta împotriva exploatării capitaliste, împotriva fascismului, în lupta pentru socialism.

Această succintă analiză istorică relevă, credem, constituirea istorică a P.C.R. ca organism revoluționar avînd autoconducerea drept relație (proces) fundamentală a acțiunii sale sociale, caracterizat fiind, în același timp, prin permanenta creștere, desăvîrșire, perfecționare a capacităților și mijloacelor de autoconducere. Formele de organizare politică se modifică în conformitate cu dinamica principiilor societății socialiste, izvorîte din noul statut al oamenilor muncii, în fiecare etapă revoluționară dată, asigurînd continuu rolul conducător al clasei muncitoare, al P.C.R., dezvoltarea permanentă și eficientă a economiei, accesul tot mai deplin al maselor la decizie economică și politică.

3. **Exigențe și implicații ale autoconducerii muncitorești.** A devenit de ordinul evidenței necesitatea competenței profesionale și politice a celor chemați să contribuie la conducerea societății, la administrarea și sporirea avuției ei. Într-adevăr, în contextul accentuării complexității și diversității sarcinilor cu care sînt confruntați oamenii muncii, al revoluției științifico-tehnice contemporane e nevoie, la toate eșaloanele și în toate verigile, de o pregătire profesională și politică tot mai înaltă. Auto-

conducerea, astăzi și în perspectivă, nu se poate realiza decît prin permanenta perfecționare a cunoștințelor, printr-un efort susținut de autoperfecționare. În consecință, comandamentul de partid al creșterii gradului de competență al oamenilor muncii include atît un ansamblu de măsuri privind perfecționarea învățămîntului (învățămîntul integrat), un larg sistem de reciclare, de îmbogățire a cunoștințelor, un ansamblu riguros de acțiuni politico-ideologice (informative și formative), cît și măsuri ferme împotriva empirismului în muncă, a automulțumirii, a inerției în gîndire și lipsei de curaj, a infatuării și „depozitarilor, atotștiutori, de înțelepciune". Omul societății noastre are dreptul și datoria de a-și îmbogăți cunoașterea, de a-și însuși tot ce este nou în țară și pe plan mondial, de a-și lărgi neîncetat orizontul cunoașterii social-politice și tehnico-științifice. Autoconducerea muncitorească solicită competență profesională și politică și determină acumulare și exercitare de competență în muncă, în întreaga activitate ; noul mecanism economico-financiar pus în slujba sistemului autoconducerii (autogestiunea și autofinanțarea, participarea oamenilor muncii la beneficii) cointeresează direct și complex unitățile economice, organismele colective de conducere, ansamblul oamenilor muncii să-și sporească neîncetat prestația de muncă eficientă. Este total eronată interpretarea, existența încă, a noului mecanism economico-financiar în sensul „obținerii unor avantaje și stimulente materiale suplimentare", neînțelegîndu-se faptul — sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu — „că aplicarea acestuia presupune în primul rînd întărirea răspunderii întreprinderilor, a colectivelor de oameni ai muncii, a organelor colective de conducere în realizarea exemplară, a sarcinilor de plan... *Este timpul să se înțeleagă faptul că în primul rînd consiliile de conducere ale întreprinderilor, comitetelor, ministerelor răspund direct și nemijlocit de desfășurarea activității de producție. Ele nu trebuie să mai aștepte ca cineva din afară să vină să soluționeze problemele din întreprinderea sau centrala respectivă. Acesta este esențialul, de fapt, în noul mecanism economic*" [1]. (subl. ns.) Or, creșterea răspunderii întreprinderilor, a oamenilor muncii antrenează cu necesitate și creșterea capacității (a competenței) prin care se „răspunde" acestei răspunderi sporite.

Este, de asemenea, relevabil, efortul continuu al activiștilor de partid, al reprezentanților oamenilor muncii în organismele colective de conducere de a determina o opinie de masă permanent activă din partea tuturor celor ce muncesc ; în fapt, autoconducerea realizează un curs de desfășurare autentică în principal prin modul în care fiecare om al muncii participă, într-o formă sau alta, la soluționarea problemelor locului său de muncă, ale întreprinderii. Fără străbaterea acestei prime, dar fundamentale etape participarea individului (și a masei) la conducerea proceselor sociale globale rămîne sub semnul dezideratului. Tocmai din acest punct de vedere, autoconducerea muncitorească, cu practică socială, deschide individului și colectivelor de muncă o perspectivă politică coerentă, perspectivă, care reunește armonios locul de muncă cu marea „scenă" politică a țării.

[2]. Nicolae Ceaușescu, *Cuvîntare la Consfătuirea cu cadrele de conducere din industrie, construcții, transporturi și agricultură*, 6 martie 1979, Edit. politică, 1979, p. 19—20.

Desigur, autoconducerea își realizează și își va realiza plenar valențele ce-i sînt proprii și funcție de modul în care oamenii societății socialiste, colectivele de muncă vor diminua și înlătura neîmplinirile, greutățile încă existente, va crește „indicele de performanță" al activității lor. Esențial este faptul că autoconducerea muncitorească (ca sistem instituțional și ca practică a conducerii colective) angajează efortul global-social de perfecționare a societății și a muncii în și pentru societate într-un ritm mult mai accelerat (tocmai pentru că pune o întreagă colectivitate în situația fără alternativă de a se autoperfecționa).

Autoconducerea reprezintă astăzi, împreună cu principiile mecanismului economico-financiar și ale autogestiunii, o măsură a maturizării sistemului nostru socialist, un indicator și criteriu al omogenității societății noastre, al modului în care spiritul democratic acționează și potențează întreaga noastră colectivitate.

Self-management-Fundamental Tendency in the Process of Building Socialist Democracy in Our Country

Emphasizing the existence in the succession of the socio-political system of several stages of political organizing of the society (the stage of protopolitical systems, the stage of transition), the paper gives evidence of the determined achievement and generalization of self-organized political systems.

Also, the paper demonstrated the quality of the Romanian Communist Party of being the historical Keeper and the principal promoter of self-management in the political life in Romania, pointing out some problems and implications of self-management in the present stage.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

CORELAȚIA AUTOCONDUCERE MUNCITOREASCĂ — EFICIENȚĂ ECONOMICĂ

H. BIR, AURA GOGONEAȚĂ *

Autoconducerea muncitorească a devenit principiu de bază al conducerii societății noastre socialiste și al unităților economico-sociale și exprimă necesitatea ca toți oamenii muncii în calitatea lor de proprietari asociați ai mijloacelor de producție, producători și beneficiari ai producției să participe direct la conducerea activităților productive și sociale, să gospodărească cu maximă eficiență avutul obștesc, să manifeste o înaltă responsabilitate în vederea realizării cu rezultate superioare a planului național unic. Acest principiu se îmbină indisolubil cu principiul maximizării eficienței economice, corelația lor stînd la baza noii raționalități economice în sensul economicității promovate prin întreaga politică economică a partidului.

Proces complex, autoconducerea muncitorească este expresia perfecționării relațiilor de producție socialiste în scopul impulsionării forțelor de producție, a creșterii democrației socialiste și a experienței politice românești, afirmate cu deosebire sub conducerea tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul partidului nostru. Prin natura ei, proprietatea socialistă, ca tip de relație de apropriere, presupune dreptul la inițiativă și conducere aparținînd tuturor proprietarilor asociați, creatori și beneficiari ai producției. Acest drept se manifestă plenar prin aplicarea autoconducerii muncitorești ca formă superioară a conducerii colective, a democrației socialiste care, prin organisme larg reprezentative, asigură participarea directă, permanentă și sistematică a clasei muncitoare, a tuturor oamenilor muncii la conducerea unităților economice, a instituțiilor științifice, cultural-educative, a unităților administrativ-teritoriale, a întregii societăți. Adunările generale, consiliile oamenilor muncii din toate unitățile economico-sociale, congresele și consiliile naționale — forumuri ale autoconducerii muncitorești, investite cu autoritate și drept de decizie, completează armonios activitatea organelor de stat și realizează un sistem democratic de conducere unic în felul său. În toate aceste organisme, oamenii muncii ce lucrează nemijlocit în producție reprezintă cel puțin 30 la sută, expresie a perfecționării democrației noastre socialiste. „Să nu uităm nici un moment că etapa pe care o străbatem impune, ca o legitate obiectivă, perfecționarea și creșterea rolului organelor colective, democratice,

Manuscris primit la data de 1 septembrie 1981
* Prof. dr., Asist., Catedra Economie politică.

de conducere" [1], sublinia tovarășul Nicolae Ceaușescu în expunerea sa cu prilejul gloriosului jubileu al partidului.

În lumina reglementărilor juridice noi care consacră autoconducerea muncitorească ca principiu de bază al conducerii unităților economice, fiecare om al muncii încadrat într-un colectiv socialist, devine participant direct la conducerea unității, la actele decizionale ale acesteia, dobîndește drepturile prevăzute de lege și își asumă responsabilități în fața colectivului și a întregii societăți pentru utilizarea eficientă și dezvoltarea continuă a avutului obștesc. Marea responsabilitate a tuturor participanților la autoconducere muncitorească, în calitatea lor de proprietari, producători și beneficiari ai producției este aceea de a gospodări cu maximă eficiență partea din avuția națională încredințată spre administrare, de a-și mobiliza integral creativitatea, ingeniozitatea, în vederea realizării cu rezultate superioare a planului național de dezvoltare economico-socială. Ca principiu de conducere a societății socialiste, autoconducerea muncitorească se îmbină indisolubil cu principiul maximizării eficienței economico-sociale și este menit să servească acesteia. Eficiența economică, avînd ca esență economia de resurse sub toate formele acestora — umane, materiale, tehnice, financiare — este principiul care stă la baza perfecționărilor modalităților concrete de înfăptuire a mecanismului economic, a aplicării cu spirit gospodăresc a autoconducerii muncitorești și a autogestiunii economico-financiare. Cea mai eficientă folosire a resurselor economice atrase în circuitul economic se corelează cu cea mai rațională și multilaterală manifestare a oamenilor muncii în calitatea lor de coproprietari ai avuției naționale, conducători și organizatori ai proceselor economice. Acestea sînt criteriile de bază ale noii raționalități economice în sensul economicității, pe care se ancorează strategia economică a partidului nostru, inspirată de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului.

Transpusă în limbajul acțiunilor practice, raționalitatea economică de astăzi se bizuie pe economicitate ridicată la rangul de proces vital al economiei naționale. Valoarea lui economică este evidentă în condițiile în care țara importă cu eforturi valutare mari, materii prime variind între 50 și 85 la sută din consumul total, cînd ponderea cheltuielilor materiale în produsul social este de circa 58,5 la sută (1980), față de circa 50 la sută în alte țări cu consumuri specifice mai mici, cînd reducerea cu un singur procent a cheltuielilor materiale echivalează cu miliarde lei spor venit național. Această raționalitate economică determină importanța deosebită a eficienței ca raport dintre economia de resurse și efectul util maxim sub forma sporului de venit național, la scara economiei naționale. „În realizarea obiectivelor noii etape de dezvoltare, arăta tovarășul Nicolae Ceaușescu, trebuie să asigurăm creșterea tot mai puternică a produsului social, a venitului național, să aplicăm în mod consecvent principiile noului mecanism economic, autoconducerea muncitorească și autogestiunea — și, pe această bază, să asigurăm dezvoltarea în continuare a forțelor de producție, perfecționarea relațiilor sociale, creșterea tot mai puternică a bogăției naționale și ridicarea bunăstării materiale și spirituale a între-

[1]) Nicolae Ceaușescu, „60 de ani de slujire devotată a poporului, de luptă pentru dreptate socială și libertate națională, pentru construirea socialismului și ridicarea bunăstării maselor, pentru independența patriei, colaborare internațională și pace.", Editura politică, București, 1981, p. 26.

gului nostru popor" [2]. Se impune astfel, acțiunea responsabilă a participanților la conducerea societății socialiste în sensul cerințelor legilor economice obiective, pe calea îmbinării armonioase a intereselor și stimulentelor generale, colective și personale. Prima lege economică a socialismului, legea economiei de timp, se interferează cu legea exploatării, conservării și utilizării resurselor naturale, în direcția realizării scopului producției socialiste exprimat de legea economică fundamentală a socialismului. Dacă astăzi, pentru fiecare unitate de produs sau serviciu s-ar consuma aceeași cantitate de timp ca și în perioada anterioară, societatea nu ar putea progresa. În același timp, economia de timp prin reducerea cheltuielilor materiale și creșterea productivității muncii compensează cheltuielile suplimentare ale societății cauzate de scăderea sensibilă a multor resurse naturale și de condițiile grele de exploatare și procurare a acestora. Reducerea timpului de muncă prin aplicarea științei în economie, prin creșterea competenței forței de muncă, prin valorificarea superioară a materiilor prime, prin utilizarea intensivă a fondurilor fixe — creează posibilitatea satisfacerii cerințelor crescînde de consum ale membrilor societății, a modernizării structurii pe ramuri și subramuri a economiei naționale. Economicitatea este singura cale reală de a soluționa contradicția dintre resursele naturale limitate, dintre timpul de muncă limitat, și nevoia de consum a societății, nelimitată ca tendință.

Raționalitatea economică bazată pe gospodărirea resurselor cu maximă eficiență ca suport material al autoconducerii muncitorești devine unicul mijloc de realizare a scopului producției socialiste. Este exclusă posibilitatea afirmării democrației muncitorești în condițiile risipei, neglijenței, birocrației, a slabei pregătiri profesionale, a lipsei de ordine control și disciplină în locul de muncă. În concepția secretarului general al partidului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu, autoconducerea, autogospodărirea, autofinanțarea, autogestiunea înseamnă că „fiecare să știe ce consumă, cît îl costă și să facă totul pentru a realiza producția cu cheltuieli materiale cît mai mici și cu forță de muncă cît mai redusă" [3]. În acest context, se sublinia ideea că și în învățămînt putem și trebuie să organizăm unitățile pe bază de autoconducere și autogestiune, pe buget propriu de venituri și cheltuieli. Același lucru trebuie făcut și în știință, cercetare, proiectare, în domeniul sănătății, al activității culturale. Este firesc, ca în etapa actuală să fie formulate exigențe sporite unor domenii de activitate care în condițiile revoluției științifice și tehnice contemporane potențează forța muncitorului productiv colectiv. Este unanim acceptată contribuția remarcabilă a formării forței de muncă calificate prin procesul de învățămînt, la sporul productivității muncii și implicit al venitului național. Prin integrarea sa cu știința și producția, învățămîntul este cel mai eficient sistem de amplificare a forțelor de producție și a forței productive a muncii sociale și nu poate rămîne în afara mecanismului economic al societății noastre. Cu atît mai mult, cu cît formarea forței de muncă reprezintă un proces de producție mai îndelungat și mai bogat în conținut, căruia societatea noastră îi alocă o parte importantă

[2]) Idem, pag 26.

[3]) Nicolae Ceaușescu, „Cuvîntare la Ședința plenară lărgită a Consiliului Național al Oamenilor Muncii", Editura politică. București, 1980, p. 21.

din timpul său disponibil, din resursele materiale dar mai ales din potențialul său științific de inteligență și creativitate. Dacă resursele materiale sînt epuizabile și într-un anumit sens și resursele umane, există însă o parte inepuizabilă a resurselor umane și anume calitatea lor, concretizată în capacitățile, aptitudinile intelectuale dezvoltate, amplificate prin sistemul de instruire și educație. Și aceste resurse sînt factor al progresului economic și tehnico-științific, care în ultimă instanță se măsoară prin creșterea produsului social și a venitului național pe locuitor. De aici, responsabilitatea pentru ridicarea nivelului învățămîntului, pentru trecerea la metode de formare mult mai eficiente, dar și grija și respectul pentru timpul profesorului și al studentului — și acestea în lumina legilor eficienței maxime.

Aplicarea autoconducerii și autogestiunii economice în învățămînt își găsește suportul material în intensificarea activității de cercetare pe bază de contracte cu producția, în extinderea producțiilor din atelierele proprii și a formelor eficiente de practică în producție, în autodotarea laboratoarelor cu aparatură de concepție proprie, regimul sever de economii privind baza materială, într-o nouă calitate a muncii celor care participă la acest proces.

La corrélation Autoadministration Ouvrière Efficience Economique

L'autoadministration économique est devenue le principe de base de l'administration de notre société socialiste et des entreprises économique-sociales et elle exprime la nécessité que tous les travailleurs, dans leur qualité de propriétaires associés des moyens de production, producteurs et béneficiaires de la production, participent directement à la direction des activités productives et sociales, gestionnent d'une maximum éfficience l'avoir public, manifestent une haute responsabilité, en vue de réaliser, avec des résultats supérieurs, le plan national. Ce principe s'allie indissolublement avec le principe de maximisation de l'efficience économique et leur corrélation se trouve à la base du nouveau raisonnement économique dans le sens de l'économicité promouvue par toute la politique économique du notre parti.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

CUPRINSUL SERIEI CHIMIE-METALURGIE PE ANUL 1981

MATEMATICĂ

FIZICĂ

CHIMIE

METALURGIE

ȘTIINȚE SOCIALE

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

INDEX ALFABETIC DE AUTORI

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"
BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE
Tomul XLIII — 1981, Numărul 4

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1981

Gheorghe Pîrvu — Cercetări asupra influenței tratamentului termic în flux după laminarea la cald a oțelurilor cu carbon scăzut destinate ambutisării asupra structurii și caracteristicilor mecanice ale acelorași oțeluri relaminate la rece. (9.I.1981)

Gheorghe Calboreanu — Cercetări privind îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale oțelurilor pentru piese turnate prin tratare cu magneziu. (4.II.1981)

Vizante Ilie Soit — Contribuții la studiul proprietăților fizico-chimice ale zgurelor de tipul celor de furnal. (6.III.1981)

Dan Chircă — Influența deformării plastice la rece asupra proprietăților electrice ale materialelor metalice. (27.III.1981)

Khaled Amin Sharaiha — Tratarea apelor saline în vederea valorificării sărurilor de potasiu și a apei din Marea Moartă a Iordaniei. (9.IV.1981)

Alexandru Dinu — Studiul structurii catalizatorilor solizi, complecșilor de suprafață și mecanismul unor reacții catalitice eterogene. (2.VI.1981)

Mariana Simina Ionescu — Utilizarea combinațiilor complexe drept membrane pentru sensori electrochimici în controlul calității medicamentelor și intermediarilor de sinteză. (19.VI.1981)

Ioana Saramet — Tiazoli, tiadiazoli, triazoli. (29.VI.1981)

Ioana Stanciu Bădău — Sinteze în clasa aril-tiocterilor. (29.VI.1981)

Maria Cîrstea Gheorghe — Acțiunea topiturilor asupra superrefractarelor zirconice.(3.VII.1981)

Eugeniu Rusu — Studiul proprietăților fizico-chimice ale sistemului oțel-zgură în stare lichidă. (3.VII.1981)

Gheorghe Voicu — Studii și cercetări privind amorsarea procesului de aglomerare a minereurilor de fier. (3.VII.1981)

Cornelia Adela Bara — Acțiunea unor radiosensibilizatori și citostatici asupra proceselor oxidative din celulele tumorale. (4.VII.1981)

Livia Anitescu Memetea — Radioliza unor polimeri sintetici și aplicarea ei în grefarea radiochimică. (10.VII.1981)

Dumitru Ionescu — Compuși organici de sinteză cu acțiune biologică. Antimetaboliți și alchilanți. (10.VII.1981)

Floarea Ispas — Eteri și polieteri aromatici. (14.VII.1981)

Magdalena Ionescu Urban — Polieteri cu structură tridimensională. (20.VII.1981)

Muzaffar Iqbac — Produși de condensare ai bis-(clormetil)eterului cu amine secundare și lactame. (25.IX.1981)

Dan Marinescu — Contribuții la determinarea unor constituenți metalici și pulberilor poluante din atmosferă. (14.XI 1981)

Dan Popescu — Sinteza clorurilor de fosfonitril. (19.XI.1981)

Ileana Ponoran-Surdulescu — Produși de condensare pe bază de formaldehică cu proprietăți superficial active. (17.XII. 1981)

Gheorghe Greuruș Tepeș — Sinteza unor auxiliari de prelucrare pe bază de acizi dicarboxilici pentru industria ușoară. (17.XII.1981)

Nicolae Popa — Studiul unor procese sonochimice. (19.XII.1981)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. In limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti».

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ" BUCUREŞTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie